Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1939

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université Vytautas le Grand 1939

XIII T.

3 sąsiuvinys

Chemijos skyrius

Section de Chimie

Redaktorius e. o. prof. **IG. KONČIUS**

Kaunas ◆ Kooperatinė «RAIDĖS» spaustuvė Kaune ◆ 1939

Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1939

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université Vytautas le Grand 1939

XIII T.

3 sąsiuvinys

Chemijos skyrius

Section de Chimie

Redaktorius e. o. prof. **IG. KONČIUS**

Kaunas ◆ Kooperatinė «RAIDĖS» spaustuvė Kaune ◆ 1939

DR. W. CIPSER

ZUR KENNTNIS INNERER GALLIUMKOMPLEXVERBINDUNGEN

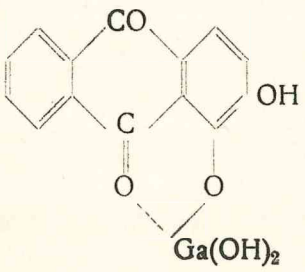
Die Stellung des Galliums im periodischen System der Elemente lässt gewisse Eigenschaften der Salze dieses Elementes voraussehen, welche zur Darstellung neuer interessanter metallorganischer Verbindungen führen, die bisher weder in der ausgezeichneten Monographie Dr. E. Einecke, „Das Gallium", noch irgendwo in der Literatur beschrieben wurden.

Vor einigen Jahren machte ich die Beobachtung, dass mit Galliumsalz getränkte und dann auf ca. 100° erhitzte, entfettete Wolle, nachdem Ausfärben derselben mit Alizarin, eine schöne wasch- und seifenechte rote Farbe ergibt.

Es war deshalb von Interesse, diesen gebildeten Farbstoff zu untersuchen, wenn möglich denselben ausserhalb der Faser herzustellen, in seiner Konfiguration aufzuklären und weiters eventuell noch andere Galliumlackfarbstoffe zu gewinnen.

Ausgehend von der Eigenschaft des Alizarins, dass dessen Hydroxylgruppen gegenüber Metallsalzen sich verschieden verhalten,* wurde das Verhalten derselben gegenüber Galliumchlorid untersucht, um die Konfiguration des gebildeten Lackes aufzuklären und diese als Grundlage für die weiteren Galliumalizarinverbindungen zu betrachten.

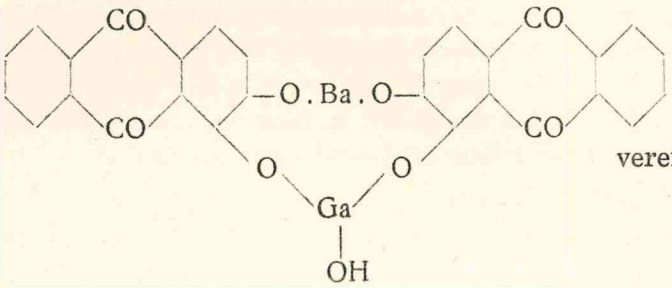
Bei der Einwirkung von β-Kaliumalizarat auf wasserfreies Galliumchlorid in absolut ätherischer Lösung wurde nach erfolgter Kondensation, Abscheidung und Hydrolyse α-Galliumalizarat erhalten und diesem die Formel



zuerteilt;

* P. Pfeiffer A. 1913 398 137 „Zur Kenntnis der Farblacke".

ferner wurde durch Kondensation von Alizarin in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Galliumchlorid das gebildete Galliumalizarat mit Bariumacetat zu dem Bariumgalliumdializarat der Formel



vereinigt.

Des weiteren wurde das analoge Stromtiumgalliumdializarat dargestellt.

Wie im experimentellen Teil angeführt ist, musste mit einem verhältnismässig grossen Überschuss von Bariumacetat resp. Strontiumacetat zur Einführung des Bariums bzw. Strontiums in das Molekül des Galliumalizarates gearbeitet werden, um zur Darstellung des oben erwähnten Bariumgalliumdializarates bzw. Strontiumgalliumdializarates zu gelangen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Kondensation von β-Kaliumalizarat mit Galliumchlorid in absolut ätherischer Aufschlämmung.

Darstellung von wasserfreiem Galliumchlorid.

0,7000 gr Galliummetall der „Vereinigten Fabriken von Leopoldshall werden ins Porzellanschiffchen gebracht und im Chlorstrome durch schwaches Erhitzen in das leicht sublimierbare weisse Galliumtrichlorid übergeführt.

Der Apparat, in welchem man die Chlorierung durchführt, besteht aus 3 gewöhnlichen Waschflaschen, von denen die zwei ersten mit etwas konz. Schwefelsäure, die dritte aber mit etwas Phosphorpentoxyd versehen ist. An die dritte Waschflasche ist ein ca. 20 cm langes und mit Normalschliffen versehenes

Glasrohr zur Aufnahme des Schiffchens angeschlossen, an welches sich wieder ein ca. 250 cc fassender Kolben, der wieder ein mit Schliffen versehenes Ein- und Ableitungsrohr besitzt, anschliesst; letzteres ist mit einer vierten Waschflasche verbunden, die etwas konz. Schwefelsäure hat, zum Abhalten der Feuchtigkeit von aussen.

Den bei der Reaktion nicht angewendeten Chlorüberschuss leitet man schliesslich in ein Gefäss mit verdünnter Natronlauge.

Zuerst wird die Luft aus dem Apparat durch Einleiten von Stickstoff vollkommen entfernt, was ca. 30' erfordert. Dann stellt man den Stickstoffstrom ab und leitet allmählich reines Chlorgas durch den Apparat. Bei schwachem Erwärmen des im Porzellanschiffchen befindlichen Galliums, verbindet sich dieses bald mit Chlor unter Feuererscheinung und verbrennt mit fahler Flamme zum Trichlorid.

Die Verbindungsstellen des Apparates sollen gasdicht schliessen, dürfen aber nicht eingefettet werden, da sonst das sublimierende Galliumchlorid verunreinigt wird.

Der zur Aufnahme des Galliumchlorids befindliche Kolben wird während der Chlorierung mit Eis und Kochsalz gut gekühlt; sobald alles Gallium ins Chlorid übergeführt ist, wird der Chlorstrom abgestellt und das Chlor durch Einleiten von Stickstoff aus dem Apparat vertrieben.

Bei richtigem Arbeiten bleibt kein Rückstand im Porzellanschiffchen zurück und das gesammte Chlorid erhält man in der Vorlage als weises, leichtes Sublimat, welches begierig Wasser aus der Luft anzieht.

Man spült nun, falls im Verbindungsrohr etwas Sublimat zurückgeblieben ist, dieses mit ganz wasserfreiem Äther in die Vorlage.

Die Kondensation mit 2,8068 gr fein zerriebenem und im Exikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem β-Kaliumalizarat, Mol = 278,2 nach der Vorschrift von Weinland und Binder*, dargestellt erfolgte in Gegenwart von ca. 150 cc. absolut wasserfreien Äthers.

Zu diesem Zwecke setzt man auf die mit Glasverschluss versehene Vorlage, in welcher sich die ätherische Mischung von

---

* Ber. 47, 1914, 984.

β-Kaliumalizarat und Galliumchlorid befindet einen mit Glasschliff versehenen Liebig'schen Kühler auf und erhitzt ca. 2h auf dem Wasserbad zum Sieden. Dabei versieht man das andere Kühlerende mit einem Chlorkalziumrohr, welches die Feuchtigkeit von aussen abhalten soll.

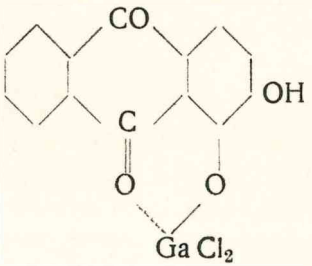
Die Reaktionsmasse ändert die Farbe, wird rot, der Äther nimmt auch während des Reaktionsverlaufes stark saure Reaktion an und nach Beendung derselben filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel. Man wäscht mit absolut trockenem Äther mehrmals gut durch, bringt den Tiegel sammt Reaktionsmasse in einen Soxthlet'schen Apparat, in welchem man die Extraktion mit trockenem Äther so lange vornimmt, bis derselbe nicht mehr gelb gefärbt ist.

Dieser Vorgang dauert recht lange, oft mehrere Tage.

Die Analyse der bei 130° C getrockneten Substanz ergab für die Chlorbestimmung nach der Methode von Carius.

0,1016 gr. AgCl für 0,1293 gr Substanz = 19,43% Cl.

Für das Kondensationsprodukt der Formel



Galiumdichloralizarat Mol = 379,68

berechnet Cl = 18,68%.

Der etwas zu hohe Chlorgehalt bei der Analyse wird durch eine geringe Beimengung von Kaliumchlorid, das sich ohne Zersetzung der Substanz nicht weiter entfernen lässt, begründet.

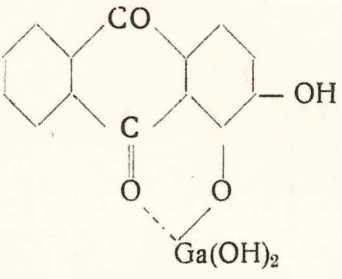
Eigenschaften: das Galliumdichloralizarat stellt ein ziegelrotes Pulver dar, welches sich nur ganz wenig in Alkohol mit roter Farbe lösst, in Benzol, Aceton, Äther unlöslich ist, mit Wasser gekocht dunkelbraunrot wird und die beiden Chloratome durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt, wobei sich das Dihydroxogalliumalizarat bildet. Pyridin löst die Verbindung mit tief roter Farbe aus, aus welcher Lösung bei Wasserzusatz ein rotes Pulver erhalten wird. Wolle wird von der ammoniakalischen Lösung bei Zusatz von Kochsalz mit kirschroter Farbe ausgefärbt.

Das Dichlorgalliumalizarat ist in verdünnten Laugen löslich und wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. Essigsäure als Dihydroxogalliumalizarat wieder gefällt.

Von Mineralsäuren wird die Verbindung unter Abscheidung von Alizarin zersetzt.

Zur Alizarinbestimmung wurde die bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz mit verd. 2 n Salzsäure bei gew. Temperatur zerlegt, das sich gebildete Alizarin filtriert und im Filtrat das Gallium durch die Hydrolysenmethode* mit Tannin bestimmt.

Zur Ausführung dieser Analyse wurden 0,3120 gr fein zerriebenes und getrocknetes Galliumalizarat mit 2—3 cc 2 n HCl versetzt, gut durchgerührt, über Nacht stehen gelassen, das gebildete Alizarin durch einen bei 105° getrockneten und gewogenen Porzellanfiltertiegel filtriert, zuerst mit wenig salzsäurehältigem Wasser — um die Hydrolyse des Galliumchlorids zu vermeiden — und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewoschen und bei 105° C getrocknet: für



Dihydroxogalliumalizarat
Mol = 342,79

	Alizarin	Gallium
ber.	70,02%	20,34%
gef	70,09%	20,88%

Eigenschaften des Dihydroxogalliumalizarates: Die Substanz stellt ein rotes Pulver dar, welches in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol, Aceton nahezu unlöslich ist, sich aber in Ammoniak, verdünnten Laugen mit roter Farbe auflöst, aus welcher Lösung es durch vorsichtigen Zusatz von verd. Essigsäure ohne Zersetzung wieder abgeschieden weren kann. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es unter Alizarinabscheidung und Bildung der entsprechenden Galliumsalze zerlegt. Über das Ausfärben von Wolle wurde bereits oben mitgeteilt.

---

* Zeitschr. anal. Chemie. 1933, 93, 11.

Bariumgalliumdializarat.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden reines, doppelt sublimiertes und aus reinem Benzol rekristallisiertes Alizarin vom Schmelzpunkt 285° (geeichtes Thermometer) ganz fein zerrieben, im Exsikator getrocknet, davon 2,4006 gr ($^1/_{100}$ Mol) abgewogen, in kohlensäurefreiem Ammoniak in der Kochhitze gelöst — man kann zur besseren Lösung etwas Alkohol zusetzen —, die Lösung eventuell filtriert und eine Lösung von 0,6972 gr Galliummetall in Salzsäure unter gutem Rühren bei ca. 60° C eingetragen.

Das für diese Kondensation nötige Galliumsalz wird wie folgt vorbereitet:

Das abgewogene Metall wird zuerst in der Wärme in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft mit einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen und wieder eingedämpft; bei Wiederholung dieser Operation erhält man ein möglichst salzsäurefreies Galliumchlorid. Man versetzt dann mit 10 cc n Essigsäure und gibt tropfenweise 2 n NH_3 hinzu, bis Phenolphtalein schwach rot anzeigt.

Ist das gesammte so vorbereitete Galliumsalz, welches als amorpher Niederschlag vorliegt, eingetragen, — dabei scheidet sich aus der violettroten Alizarinlösung ein ziegelroter voluminöser Niederschlag ab — so erwärmt man auf ca. 80°, rührt dabei tüchtig durch, lässt das Reaktionsprodukt über Nacht stehen und löst es in ca. 6 l Wasser unter Zusatz von kohlensäurefreiem Ammoniak in der Kochhitze.

Hierauf werden 2,4138 gr* Bariumacetat, enthaltend 52'83% Ba in wenig Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren in der Kochhitze allmählich in das gelöste Kondensationsprodukt eingetragen.

Es erfolgt baldigst die Abscheidung eines roten voluminösen Niederschlags, wenn man bei Kochtemperatur ca. 35 Minuten gut durchrührt. Man lässt unter Rühren erkalten, und lässt stehen bis sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat. Man hebert die über dem Niederschlag befindliche ganz schwach rot gefärbte Flüssigkeit ab und filtriert am besten durch einen

---

* 86% mehr als die Theorie verlangt.

Filtertiegel, ohne dabei stark zu saugen, weil sonst der amorphe Niederschlag sich kaum filtrieren lässt.

Man wäschtzuerst mit Wasser bis das Filtrat frei von Bariumionen ist, dann mit Alkohol bis das Filtrat nicht mehr gelblich gefärbt ist und trocknet im Exsikator.

Zerreibt man das auf diese Weise dargestellte Bariumgalliumdializarat zu einem feinen Pulver, so ist dieses von dunkelroter Farbe.

Nun extrahiert man das Produkt im Soxthlet'schen Apparat mit reinem trockenen Äther bis derselbe nicht mehr gelb gefärbt ist.

Eigenschaften.

Das auf diese Weise hergestellte Kondensationsprodukt ist dunkelrot gefärbt, ist unlöslich im Wasser, wie ein typischer Lackfarbstoff, kaum löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, löslich aber im Ammoniak und Laugen, aus welcher Lösung es durch vorsichtigen Essigsäurezusatz bis zur sauren Reaktion, in Form eines amorphen roten Niederschlags wieder abgeschieden werden kann.

Von verdünnten (2 n) Mineralsäuren wird es unter Alizarinabscheidung und Bildung der entsprechenden Barium- und Galliumsalze zersetzt.

Es ist bis auf ca. 195° C beständig; über diese Temperatur wird es unter Dunkelbraunfärbung zersetzt.

Der Alizaringalliumlack ist hygroskopisch und nimmt nachdem Trocknen im Termostaten rasch Feuchtigkeit auf, daher müssen die Wägungen rasch und im verschlossenen Rohr vorgenomen werden.

Analyse.

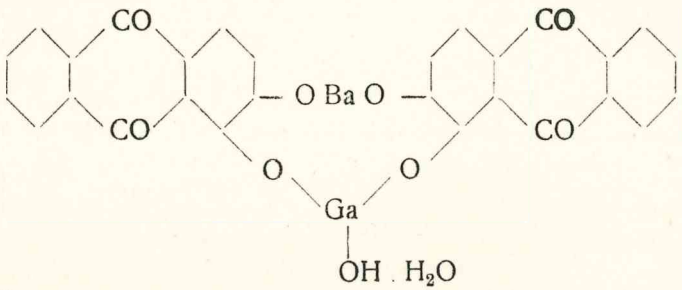
Zur Ausführung derselben wird die fein zerriebene Substanz, welche bei 175° C im Termostaten bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Exsikator bei 2 m/m Druck über P_2O_5 erkalten gelassen wird, mit ca. 2 cc 2 n HCl gut verrührt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, ca 24^h, das abgeschiedene Alizarin durch einen bei 105° bis zur Gewichtskon-

stanz getrockneten Porzellanfiltertiegel filtriert, zuerst mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, um die Hydrolyse des Galliumchlorides zu verhindern, und dann mit Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion negativ ausfällt, im Exsikator über P_2O_5 und dann im Trockenschrank das Alizarin getrocknet; Temp. 105°.

Das Filtrat, in welchem sich Barium- und Galliumchlorid vorfinden, wird stark eingedampft, das Barium als Sulfat in der Kochhitze mit 2 n H_2SO_4 niedergeschlagen, filtriert und gewaschen bis die Reaktion auf SO_4 Ionen negativ ausfällt und schliesslich das Gallium mit Tannin wie oben angeführt gefällt und als Galliumtrioxyd zur Wägung gebracht.

Für die Formel

Mol = 718,20



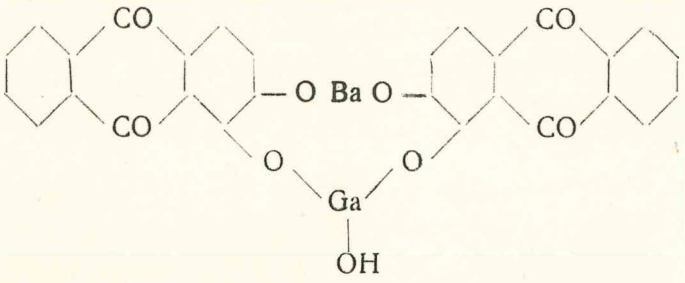
erhält man

	Alizarin*	Barium	Gallium
ber.	66,85·/.	19,12·/.	9.69·/.
gef.	66,89·/.	18,45·/.	9.83·/.

Da sich Alizarin etwas in Wasser löst, so wurde die von der Filtration desselben erhaltene Lösung mit reinem Benzol extrahiert, das Benzol abdestilliert und der verbliebene Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen.

Erhitzt man das Galliumbariumdializarat auf 185° C, dann verliert es das eine Molekül Wasser und geht in die Verbindung

über, Mol = 700, 184



Analysiert man ein solches Salz, welches man unmittelbar nachdem Erhitzen auf 185° im Exikator über P_2O_5 erkalten lässt und die Luft bis auf 2 m/m Druck evakuiert, so erhält man folgende Werte:

	Alizarin	Gallium	Barium
ber.	68,57%	9,95%	19,61%
gef.	68,62%	9,99%	18,94%

Strontium-galliumdializarat.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in ganz analoger Weise, wie es oben beim Bariumsalz beschrieben wurde.

Auch hier musste mit einem grossen Überschuss an Strontiumacetat* gearbeitet werden, um die Einführung des Strontiumatoms mit verhältnismässig grossem Atomvolumen, in das sich nicht leicht lösliche Galliumalizarat hervorzubringen.

Die Reinigung des Strontium-galliumdializarats erfolgte in der Weise, dass das abfiltrierte Kondensationsprodukt mit $\frac{n}{20}$ Essigsäure solange behandelt wurde, bis im Filtrat keine Sr-Ionen nachzuweisen sind. Oder aber es kann die Reinigung auch so erfolgen, dass man den Lack in noch feuchtem Zustande in wässriger Suspension mit Kohlensäuregas so lange behandelt, bis das Filtrat frei von Sr-Ionen ist.

Diese CO_2-Einwirkung soll bezwecken, eventuell bei der Reaktion gebildetes Strontiumkarbonat, durch Überführung in

* 100% mehr als die Theorie verlangt.

das Bikarbonat in Lösung zu bringen und dieses dadurch von im Wasser unlöslichen und durch Kohlensäure nicht zersetzbaren Strontiumlack zu entfernen.

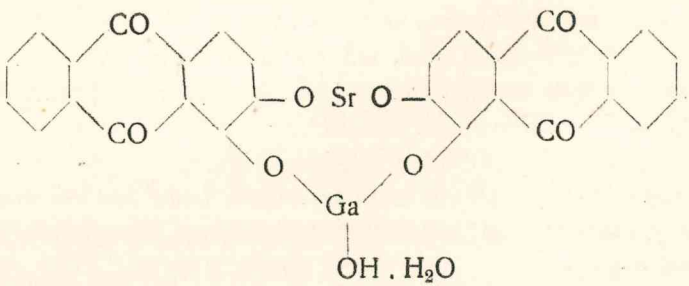
Das Strontiumgalliumdializarat ist in allen seinen Eigenschaften, wie Aussehen, Verhalten gegenüber org. Lösungsmitteln, Säuren und Laugen etc. dem Bariumlack so analog, dass sich dadurch eine Beschreibung desselben vollkommen erübrigt.

Analyse.

Zur Ausführung derselben wird, die wiederholt fein zerriebene und mit Äther im Soxtlet'schen Apparat vom eventuell anhaftendem Alizarin vollkommen befreite bei 175° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknete und im Exsikator bei 2 m/m Druck über P_2O_5 erkalten gelassene Substanz mit ca. 2—3 cc 2 n HCl, bei gewöhnlicher Temperatur gut verrührt, dann 24^h stehen gelassen und das Alizarin in der Weise bestimmt wie es beim Bariumsalz angegeben ist.

Das Filtrat, in welchem sich Strontium- und Galliumchlorid befindet, wird stark eingedampft, aus der Lösung das Strontium und Gallium ganz so abgeschieden wie es beim Bariumlack beschrieben ist, oder man kann zuerst das Gallium aus essigsaurer Lösung mit Kampfersäure abscheiden und im Filtrat nach Eindampfen desselben bis zur Trockene, Zerstören der überschüssigen Kampfersäure durch Glühen, das Strontium dann als Sulfat abscheiden.

Für Mol = 668,75



erhält man

	Alizarin	Strontium	Gallium
ber.	71,84·/.	13,10·/.	10.44·/.
gef.	72,46·/.	12,80·/.	9.93·/.

Darstellung von Galliumsuccinat aus Galliumchlorid und Natriumsuccinat.

In der Literatur sind wohl eine grosse Anzahl von Salzen der Bernsteinsäure aufgeführt, wie aus den Arbeiten von Döpping* und Fehling hervorgeht, Salze der Bernsteinsäure mit Gallium sind aber bisher nicht beschrieben worden.

Es war deshalb interessant die Lücke wenn möglich auszufüllen, das Galliumsuccinat herzustellen und die Eigenschaften desselben kennen zu lernen.

Nach einer Reihe von vergeblichen Versuchen genanntes Salz in wässriger Lösung der Komponenten darzustellen, glückte dessen Gewinnung in Gegenwart von Alkohol u. z. aus Galliumchlorid und bernsteinsaurem Natrium.

Die Bildung des Galliumsuccinates erfolgte in der Weise, dass man die konc. wässrige Lösung von Galliumchlorid und die konc. wässrige Lösung von Natriumsuccinat aufeinander einwirken lässt und gleich nachher Alkohol in entsprechender Menge zusetzt; das Einwirkungsverhältnis der Mengen von Galliumchlorid und Natriumsuccinat ist 2:3.

Das zuerst sich höchstwahrscheinlich bildende, neutrale bernsteinsaure Gallium, geht durch Hydrolyse in das basische bernsteinsäure Gallium und Abscheidung von Galliumhydroxyd über, gemäss der Formeln

$$\begin{array}{l} COO\ Ga\ (HO)_2 \\ \quad\diagdown \\ \quad (CH_2)_2 \\ \quad\diagup \\ COO\ Ga\ (OH)_2 \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} COO\ Ga\ (OH)_2 \\ \quad\diagdown \\ \quad (CH_2)_2 \\ \quad\diagup \\ COO\ H \end{array} + Ga\ (OH)_3$$

Enthält das bei der Reaktion verwendete Galliumchlorid einen Überschuss an freier Säure oder besteht ein Mangel an Natriumsuccinat, dann tritt Hydrolyse des Galliumsuccinates

---

* Beilstein II. Bd. 5. 601. (1920).

sogar bis zum Galliumhydroxyd ein, wie die Analysenresultate der gewonnenen Produkte bestätigen, welche unter Bedingungen hergestellt wurden, die nicht den oben genannten Mengenverhältnissen entsprechen.

Das Galliumchlorid wurde durch Lösen des Metalls in konc. Salzsäure und wiederholtes Abdampfen der Lösung unter Wasserzusatz hergestellt.

Die Elementaranalyse für das bei 105° C getrocknete Salz der empirischen Formel $C_4H_7O_6Ga$ ergab:

	Ga	H	C
ber:	31,58%	3,19%	21,74%
gef:	33,04%	3,49%	22,12%

Die Differenz von 1,46% zwischen den berechneten und gefundenen Werten für Gallium findet eine berechtigte Erklärung in der Bildung des bei dem Reaktionsverlauf entstehenden Galliumhydroxydes, wie oben erwähnt, welches dem basischen Galliumsuccinat beigemengt ist.

Eine grosse Anzahl von Versuchen wurden ausgeführt, um die Entstehung des Hydroxydes zu vermeiden oder womöglich auf ein Minimum zu reduzieren.

Nur der Weg der Dekantation mittels Alkohol gestattete schliesslich das spezifisch leichtere amorphe Galliumhydroxyd, wenn es noch nicht gealtert ist, von dem spezifisch schwereren Galliumsuccinat zu trenen, ohne Zersetzung des Succinates.

Der zur Zeit noch sehr hohe Preis von Gallium erfordert aber, dass die Arbeiten nur mit verhältnismässig sehr geringen Mengen ausgeführt werden konnten, was naturgemäss, die Herstellung analysenreiner Verbindungen durch die erwähnte Reinigungsmethode äusserst erschwert.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme der Formel $COOGa(OH)_2$ des basischen Galliumsuccinates mit einer

$$\begin{array}{l} | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

freien Karboxylgruppe, zeigt dessen Titration mit $\frac{n}{100}$ Kalilauge in 50% alkoholischer Aufschlämung des Salzes gemäss Lunge Berl*;

die Werte dafür sind folgende

bas. Gal. succ	KOH $\frac{n}{100}$		Karboxylgruppen	
genommen	ber	verbr	ber	gef.
0,0200 gr	9,05 cc	10,05 cc	0,004076 gr	0,00455 gr

Bei diesem Vorgange der Titration (Verseifung) konnte folgendes festgestellt werden, u. z.;

die Bindung eines Aequivalentes Kalium an die freie Karboxylgruppe durch die Lauge erfolgte momentan, was an der sofortigen Entfärbung des Indikators-Phenolphtolein zu beobachten ist.

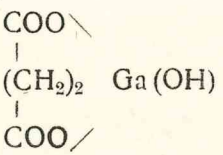
Die Abspaltung aber des an die zweite Karboxylgruppe gebundenen Galliumatoms und die Bindung eines zweiten Kaliumaequivalentes erfordert aber Zeit, wenn die Titration bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, und nur allmählich entfärbt sich der Indikator. Erst nach Verlauf von einigen Stunden nachdem die entsprechende Menge von Lauge zugesetzt ist, zeigt die bleibend Rosafärbung das Reaktionsende an.

Führt man die Titration nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Aufschlämmung aus, so erhält man, durch die Einwirkung der Lauge-Neutralisation der zweiten Karboxylgruppe den doppelten Wert an verbrauchten cc $\frac{n}{100}$ Kalilauge.

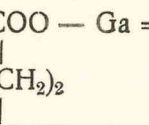
Eigenschaften.

Das basische Galliumsuccinat ist ein beständiger, amorpher, weisser Körper, der sich beim Erhitzen von 105° bis 285° unter Wasserabspaltung und Bildung eines zyklischen Salzes

der Formel oder aber in das Anhydrosalz der



Formel



umwandelt, denn die für das basische und das zyklische resp. Andydrosalz berechnete Differenz im Prozentgehalt

für Wasserstoff 1,01% entspricht einem Wassergehalt von einem Molekül, welches das Salz beim Erhitzen von 105—285° verliert; beim Erhitzen über 300° C tritt dann Zersetzung unter Braunfärbung des Salzes ein.

Dieses Verhalten des basischen Galliumsuccinates steht auch im besten Einklange mit der oben erwähnten Formel einer freien Karboxylgruppe.

Das bas. Galliumsuccinat ist in wasserfreiem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und anderen indifferenten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Mineralsäuren und Basen lösen es unter Zersetzung. Mit Wasser zeigt das Salz saure Reaktion und hydrolisiert sich dabei.

Beim Verbrennen an der Luft, selbst beim Erhitzen im Sauerstoffstrom bis ca. 600° C, gibt es den Kohlenstoff nur sehr schwer in Form von Kohlensäure ab, daher mussten die Elementaranalysen durch Zugabe von Bleichromat ausgeführt werden.

Kaunas, V. D. U. Laboratorium für
anorganische Chemie.
1939.III.12.

SANTRAUKA.

Pasiremdamas įvairių autorių, kaipo Perkin'o[1], H. Ley'o[2], Čugajev'o[3], A. Verner'io[4], Pfeiffer'io[5], Möhlau'o ir Šteiming'o[6], Veinland'o ir Binder'io[7] ir kitų darbais ir išeidamas iš alizarino hidroksilo grupių įvairių savybių metalų atžvilgiu chromo, geležies, aluminio, alavo — iš vienos pusės, ir žemės šarminių metalų, šarminių metalų, amoniako, piridino — iš antros pusės, nusistačiau ištirti jų veikimą į galio junginius.

Šiam tikslui buvo mano pirmą kartą pagamintas, analizuotas ir identifikuotas galio dichloro alizaratas, kuris hidrolizo poveikiu pereina į atitinkamą galio dihidrokso-alizaratą; jam kaipo vidujinių kompleksinių druskų jungimui buvo priskirta darbe nurodyta formulė.

Druskos, kurios rodo koordinativinį atomų jungimąsi su karbonilo grupe — CO —, vadinamos, pagal Ley'o pasiūlymą, vidujiniais kompleksiniais junginiais.

Hidroksilo grupė (auksochrominė grupė) orto padėtyj, prie karbonilo —CO— grupės, turi palinkimą sudaryti išvidinius kompleksinius junginius; karbonilo grupė formuoja ortožiedinę sistemą, nes vandenilis hidroksilo grupės koordinuotai yra sujungtas su deguonim karbonilo grupės.

Todėl vandenilis hidroksilo grupės meta-padėtyj yra veiklesnis negu vandenilis orto-padėtyj, kas įrodyta Pfeiffer'io.

α-oksiantrachinonas nereaguoja su piridiniu, tuo tarpu kai β-oksiantrachinonas duoda piridino druską.

---

[1] Journ. chem. soc. 75, 434 (1899).

[2] Veinland'o „Einführung in die Chemie d. Komplexverb." II. Aufl. S. 362.

[3] Journ. prakt. Chemie [2] 75, 88 (1907).

[4] Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1062 (1908), „Zur Theorie d. Beizenfarbstoffe".

[5] Annalen 398 (1913), „Zur Theorie der Farblacke".

[6] Ber. d. d. chem. Ges. 46, 443, (1913), „Über gemischte Farblacke hydroxylhaltiger Farbstoffe".

[7] Ber. d. d. chem. Ges. 47, 976 (1914).

Ištyrus galio dichloro- ir galio dihidroksoalizaratus nustatyta, kad šiuose junginiuose, galio chloridas rodo alizarino atžvilgiu didelį panašumą į alavo tetrachloridą.

Kad taip pat meta padėtyje esančios alizarino hidroksilo grupės savybės elgiasi žemės šarminių metalų atžvilgiu, buvo pirmą kartą įrodyta man pagaminus, išanalizavus ir identifikavus bario- ir stroncio galiodializaratus.

Savo konfiguracija ir savybėmis jie panašūs į mišrius aluminio, chromo ir geležies alizarino beicų dažus.

Be to, buvo pirmą kartą pagamintas, išanalizuotas ir identifikuotas galio dihidroksosukcinatas.

Kaunas, V. D. U. neorganinės chemijos laboratorija.
1939.III.12.

KAZYS DAUKŠAS

NIOBIO ATSKYRIMAS NUO TANTALO IR KAI KURIE NIOBIO JUNGINIAI.

LA SÉPARATION DE NIOBIUM DU TANTALE ET QUELQUES RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DE NIOBIUM.

1. ĮVADAS.

Istorinė apžvalga. Dabar žinome, kad niobis ir tantalas visada kartu būva mineraluose. Taip pat beveik visada tik dideliu vargu nuo jų atskiriamas būva ir titanas. Dėl nepaprasto sunkumo juos vieną nuo kito atskirti ir izoliuoti randami literatūroje duomenys beveik visada yra prieštarūs.

Dėl tos priežasties labai gausūs tų dviejų elementų junginiai ir jų savumai, kurie aprašyti perijodinėje literatūroje, dažnai patenka net į vadovėlius, bet vėliau paaiškėja, kad jie netikri.

Šiuo metu aprašytų literatūroje niobio ir tantalo junginių žinoma nemaža, bet daugelis jų yra abejotinų. Net atominis niobio svoris griežčiau nustatytas, palyginti, visai neseniai. Ligi 1934 metų jo atominiu svoriu buvo laikoma 93,3. Tai buvo Balk'es ir Smith'o[1] 93,5 ir Smith'o ir Haagen'o[2] 93,1 nustatytų atominių svorių vidurkis. 1934 metais Honigschmid'o[3] surastas atominis niobio svoris 92,91, atrodo, jau patikimesnis dar ir dėl to, kad atitinka Aston'o[4] apskaitytą iš masių spektrų $92,9 \pm 0,05$.

Hatchett'as[5] (J. A. V.), 1802 mt. analizuodamas tuomet dar nežinomą mineralą, paskelbė, kad atradęs naują elementą, kurį pavadino kolumbiu. Tais pat metais Eckeberg'as[6] (Suomija) tarė atradęs kitą, taip pat dar ligi to laiko nežinomą, elementą ir pavadino jį tantalu. Vėliau Wolaston'as[5], Bercelius, Wöhler'is ir kiti, tirdami niobio ir tantalo mineralus, daugiau ar mažiau turinčius titano, skelbdavosi suradę vis naujų ir naujų elementų. Tačiau tariamų elementų vardai vienas po kito nykdavo literatūroje, nes paaiškėdavo, kad tai buvę niobio, tantalo ir titano junginiai, paprastai, įvairūs oksidų mišiniai. Taip, pavyzdžiui, Hermann'o[7] tariamai surastas ilmenis, pasirodė, yra niobio ir

titano oksidų mišinys. Neptunis[5] susilaukė tokio pat likimo. Dianis, pasirodė, yra tik tantalo ir niobio oksidų mišinys.

Iš Wolaston'o ir Bercelius'o[10] darbų buvo padaryta išvada, kad kolumbis ir tantalas yra identiški. Bet jau ir Wolaston'as buvo pastebėjęs, kad mineralų tantalito (6,5—7,2) ir kolumbito (5,2—6,4) lyginamieji svoriai žymiai skiriasi; ne tą patį lyginamąjį svorį turėjo ir įvairios kilmės tantalitai; išskirti iš įvairių tantalitų oksidai taip pat buvo skirtingo lyginamojo svorio. Visa tai, tarytum, buvo nesuderinama su Wolaston'o ir Bercelius'o padaryta išvada.

Rose[5] (1844—1862) savo darbais, galima sakyti, įrodė du skirtingų savumų elementus, kuriuos jisai pavadino niobiu ir tantalu. Niobio pavadinimas prigijo vokiečių ir rusų literatūroje; anglai vadina niobį columbiu ir žymi Cb ženklu; prancūzai vartoja abu pavadinimu greta. Garsusis Rose, paskelbęs peliopio elementą, taip pat suklydo, nes vėliau paaiškėjo, kad tariamas peliopis yra žemesnis niobio oksidas, kitaip tariant, oksichloridas ($NbOCl_3$).

Marignac'as[8,9] (1866) pirmasis surado būdą atskirti niobiui nuo tantalo frakcinės jų dvigubų fluoridų (K_2TaF_7, K_2NbOF_5) kristalizacijos pagalba.

Vadinasi, Marignac'ą reikia laikyti niobio ir tantalo chemijos tėvu. Jisai savo darbais įgalino chemikus racionaliai tirti šiuos įdomius, o dabartiniu metu ir svarbius metalurgijai, elementus. Be to, Rose tinkamai išaiškino titano ir kitų priemaišų vaidmenį, gaminant grynus niobio ir tantalo preparatus.

Yra žinoma gana daug mineralų, turinčių niobio ir tantalo, tik jie labai išblaškyti beveik visame žemės paviršiuje, ir visur jų yra tik nedideli kiekiai. Svarbiausi mineralai yra kolumbitas ir tantalitas. Tai yra geležies ir mangano metaniobatai ir metatantalatai bendrinės formulos $[(Nb, Ta)O_3]_2(Fe,Mn)$.

Kai minerale vyrauja niobis, tai jisai vadinamas kolumbitu, o vyraujant tantalui — tantalitu. Žymesnieji jų kiekiai randami J. A. V., Norvegijoj, Suomijoj ir Australijoj. Kolumbitas ir tantalitas yra beveik vienintėliai mineralai, iš kurių gaminami niobio ir tantalo preparatai.

Svarbūs ir geriau ištirti niobio junginiai yra šie: Nb_2O_5, $Nb_2O_5 . nH_2O$. Nb_2O_4, $NbCl_5$, $NbOCl_3$ ir Me_2NbOCl_5.

Niobio pentoksidas — Nb_2O_5. Niobio pentoksidas gaminamas kaitinant hidratintą oksidą, arba niobio rūgštį — $Nb_2O_5 . nH_2O$. Tai yra balti žemoj ir geltoni aukštesnėj temperatūroj, atsparūs cheminiams reagentams milteliai.

Kaitintas aukštoje temperatūroje sunkiai tetirpsta net fluoro vandenilio rūgštyje. Lydomas su šarmais, soda arba pirosulfatais gamina atitinkamus junginius.

Hidratintas pentoksidas arba niobio rūgštis neturi griežtos formulos. Gaminasi hidrolizinant niobio junginius. Tai yra sunkiai nufiltruojami balti milteliai. Savybės žymiai priklauso nuo gaminimo būdo. Tirpsta konc. rūgštyse. Skiedžiant tirpalą, vėl išsiskiria.

Niobio tetroksidas (tiksliau dioksidas) — Nb_2O_4. Gaminasi aukštoj temperatūroj redukuojant niobio pentoksidą vandeniliu. Tai yra mėlsvai juodi, žemoj temperatūroje patvarūs ir cheminiams reagentams labai atsparūs milteliai. Kaitinami atvirame ore iki 800°C kiekybiškai virsta pentoksidu.

Niobio pentachloridas — $NbCl_5$. Normalų niobio oksidą atitinkąs chloridas — $NbCl_5$ — pagaminamas, veikiant palaidu chloru niobio pentoksido ir smulkios anglies mišinį. Šiuo metodu gaminamas $NbCl_5$ visada turi ir $NbOCl_3$ priemaišų. $NbOCl_3$ pasigaminimo išvengiama veikiant chloru niobio sulfidus.

$NbCl_5$ yra geltonos spalvos nepatvarūs ore kristalai. Lydosi 194° t. į raudoną skystį. Tirpsta koncentruotose rūgštyse, skiedžiant tirpalus vyksta hidrolizis ir iškrinta hidratintas niobio pentoksidas. Gerai tirpsta anglies tetrachloride, sieros monochloride ir anglies disulfide. Sublimuojasi apie 200°t. Tirpdamas organiniuose tirpintuvuose, gamina molekulinius junginius bendrinės formulos $X . 3NbCl_5$. Čia X reiškia organinio tirpintuvo molekulą. Yra žinomi jo junginiai su organinėmis bazėmis. Įdomu, kad, veikiant amoniaku eterinį tirpalą, pasigamina amonio chlorido ir niobio nitrido — Nb_3N_5.

Niobio oksichloridas — $NbOCl_3$. Gaminasi visada, kai vienu ar kitu būdu iš Nb_2O_5 gaminamas niobio pentachloridas. Gal geriausias būdas jam gaminti — leisti $NbCl_5$ garus per įkaitintą Nb_2O_5.

$NbOCl_3$ yra balta kristalinė medžiaga. Lengvai sublimuojasi. Ore nepatvarus, kaip ir $NbCl_5$. Tirpsta konc. rūgštyse ir organiniuose tirpintuvuose. $NbCl_5$ ir $NbOCl_3$ yra seniausiai žinomi ir geriau ištirti niobio junginiai.

Me_2NbOCl_5. Yra žinomi ir niobio oksichlorido junginiai su šarminių metalų chloridais bendrinės formulos Me_2NbOCl_5, kur Me reiškia šarminį metalą arba amonį. Gaminami sumaišant atitinkamų junginių stipriai rūgščius tirpalus (HCl). Tai yra geltonos spalvos kristalinės medžiagos, patvarios tik sausame ore. Atitinkami niobio pentachlorido junginiai (Me_2NbCl_7) nėra žinomi.

Žemesnieji chloridai. Žinoma, kad niobio oksichlorido arba pentachlorido garai aukštoje temperatūroje galima redukuoti magniu ir kitais metalais. Niobio oksi ir pentachlorido tirpalai druskos rūgštyje galima redukuoti cinku ir kadmiu. Niobio-chlorido tirpalas palankus ir katodinei redukcijai. Harned'as[11], šildydamas niobio pentachloridą su 3% natrio amalgama, pagamino junginį $-Nb_6Cl_{14} . 7H_2O$ (chloroniobio chloridas). Tai yra smulkūs, kristaliniai, juodi milteliai, truputį tirpstą šiltame vandenyje; 300° temperatūroje nustoja kristalizacinio vandens. Šiam junginiui ištirpus vandenyje tik du jo chloro atomai atskyla ionais $[Cl_2(Nb_6Cl_{12}) . 7H_2O]$.

Tas pats autorius, veikdamas druskos rūgštimi minėto junginio tirpalą natrio karbonato tirpale, pagamino kitą panašios sudėties, bet rudos spalvos, chloridą. Antrasis chloridas mažiau tirpus už pirmąjį. Kambario temperatūroje iš lėto, o virinamas vandenyje greit virsta pirmuoju chloridu.

Pridėjus į chloro niobio chlorido tirpalą tiek $\frac{N}{10}$ natrio karbonato, kad būtų surištas ionogeninis chloras, pasigamina chloro niobio hidroksidas — $(Nb_6Cl_{12})(OH)_2 . 8H_2O$. Tai yra juodi, netirpūs vandeny, smulkūs kristalai. Jo tirpalas rūgštyse žalsvos, o šarmuose, žalios spalvos. Žinomas ir atitinkamas bromidas.

Niobio trichloridas — $NbCl_3$. Leidžiant įkaitintu vamzdžiu niobio pentachlorido garus, pasigamina niobio trichloridas — $NbCl_3$. Tai yra smulkūs, nelakūs, juodi kristalai. Ore ir vandeny patvarūs. Azoto rūgštis oksidina jį iki

hidratinto niobio pentoksido. Šildomas anglies dioksido atmosferoje virsta niobio oksichloridu — $NbOCl_3$. Hidratintas niobio trichloridas, Ott'o[12] tvirtinimu, pasigamina katodiškai redukuojant niobio pentachloridą.

Niobio trichlorido tirpalas konc. druskos rūgštyje garinamas anglies dioksido atmosferoje arba vakuume virsta juodu niobio hidroksodichloridu — $Nb(OH)Cl_2 . 2^1/_2H_2O$. Toks pat tirpalas praskiestoje druskos rūgštyje virsta trihidroksotrichloridu — $Nb_2(OH)_3Cl_3 . 3H_2O$. Abu junginiu trumpą laiką yra patvarūs anglies dioksido atmosferoje. Ore prijungia deguonį ir virsta niobio pentoksidu. Vandeniniai tirpalai žalios, o alkoholiniai mėlynos spalvos.

Darbo tikslas. Šiuo metu beveik vienintėlis žinomas niobiui nuo tantalo atskirti metodas, kuriuo galima naudotis gaminant didesnius grynų niobio, eventualiai tantalo, preparatų kiekius, yra dvigubų fluoridų frakcinė kristalizacija. Tasai metodas reikalauja nepaprastai daug laiko ir brangių indų. Todėl šiuo darbu užsibrėžta rasti visais žvilgsniais patogesnį tų dviejų elementų atskyrimo metodą. Be to, norėta pagaminti kai kurių dvigubų ir žemesnių niobio chloridų. Pagamintieji junginiai norėta charakterizuoti, stebint jų savumus ir panaudojant analizio metodus.

2. PARUOŠIAMOJI DALIS.

A. ANALIZIO METODAI.

Visi analiziams, lygiai kaip ir sinteziams, reikalingi reagentai buvo vartojami „Kahlbaum pro analysi“ preparatai.

Niobio kiekis buvo nustatomas įvairiais metodais. Esant tirpale organinių medžiagų niobis buvo nusodinamas kupferonu, o nesant organinių medžiagų — amoniaku. Niobio kiekis niobio ir tantalo pentoksidų mišinyje buvo nustatomas redukuojant vandeniliu.

Niobio nusodinimas kupferonu. Kupferonas[13] įvestas į kiekybinį analizį, Baudisch'ui pasiūlius. Tai yra nitrozofenilhidroksilamino amonis — $C_6H_5N . NO . ONH_4$. Kupferonas turi tą gerą savumą, kad iš rūgštaus tirpalo nusodina niobį (Ta, Vd, Fe, Ti, Sn) netirpios niobio druskos pavidalo ir tuo būdu įgalina atskirti nuo aliuminio, mangano ir kitų, kurių atitinkamos druskos tirpsta rūgštyse. Niobio kupferono nuosėdos, reikia manyti, turi $NbO (C_6H_5N . NO . O)_3$ sudėtį.

Šiam darbui kupferonas buvo vartojamas išskirti niobiui iš oksalo rūgšties tirpalo. Šaltas rūgšties tirpalas buvo veikiamas praskiestu (3—5%) kupferono tirpalu, kol niobis visai išsiskirdavo. Nufiltruotos pro popierinį filtrą nuosėdos buvo plaunamos šaltu, druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu su trupučiu ištirpinto kupferono. Nuosėdas išdžiovinus ir sudeginus, niobio pentoksidas buvo kaitinamas elektros krosnyje arba pučiamuoju degikliu ligi pastovaus svorio.

Niobio nusodinimas amoniaku. Amoniako žvilgsniu niobis elgiasi panašiai, kaip aliuminis. Amoniakas atskiria niobį tik nuo žemės šarminių ir šarminių metalų. Amoniaku buvo nusodinama taip, kaip bendrai analizinėj chemijoj aliuminis, t. y., galimai mažesniu pertekliu. Nufiltruotos hidra-

tinto niobio pentoksido nuosėdos buvo perplaunamos amonio nitrato tirpalu ir kaitinamos ligi pastovaus svorio.

Niobio nustatymas greta tantalo redukuojant vandeniliu. Niobio pentoksidas kaitinamas vandenilio srovėje 900° temperatūroje virsta niobio tetroksidu[14]:

$$Nb_2O_5+H_2=Nb_2O_4+H_2O.$$

Mėlsvai juodas niobio tetroksidas kaitinamas ore kiekybiškai virsta vėl baltu niobio pentoksidu. Tatai įgalina nustatyti niobio kiekį niobio ir tantalo pentoksidų mišinyj, kai nėra kitų metalų junginių, galinčių redukuotis. Analizuojamas niobio pentoksidas ar jo mišinys su tantalo pentoksidu buvo kaitinamas ligi pastovaus svorio, pasveriamas platinos laivelyje ir talpinamas porceleno vamzdin elektros krosnyje. Vamzdžiu leidžiamas sausas vandenilis ir kaitinama 2—3 val. 900° temperatūroje. Ataušus laiveliui žemiau 100° t, vandenilis buvo išstumiamas sausu oru. Redukavimas buvo kartojamas ligi pastovaus svorio. Redukuoti oksidai buvo perkeliami į platinos tiglį ir kaitinami pučiamuoju degikliu arba tiesiog su laiveliu statomi į elektros krosnį ir kaitinami ligi pastovaus svorio. Iš svorio sumažėjimo redukuojant ir padidėjimo oksidinant buvo apskaitomas niobio kiekis.

Kiti nustatymai. Šarminiai metalai, halogenai ir rūgštys buvo nustatomi bendrais, analizinėje chemijoje žinomais metodais. Tam tikslui buvo naudotasi A. Biltz'o (Ausführung Quantitativer Analysen) žinomu kiekybinio analizio vadovėliu.

B. NIOBIO IR TANTALO GRYNŲ PENTOKSIDŲ GAMINIMAS.

Turint galvoje, kad visiškai grynų niobio ir tantalo preparatų pirkti negalima, buvo nuspręsta paruošti šių preparatų iš mineralo tantalito.

Gautieji iš Kahlbaum'o preparatai pasirodė negryni. Juose kokybiškai surasta geležies, titano ir molibdeno priemaišų. Be to, niobio preparatai turėjo tantalo, ir priešingai.

Mineralas tantalitas (kilęs iš Norvegijos), provizoriniu analiziu nustačius jo sudėtį, turėjo apie 25% Nb_2O_5 ir apie 30% Ta_2O_5. Be to, jame buvo aliuminio, geležies, alavo, mangano, silicio, titano ir pėdsakai volframo, zirkonio ir molibdeno. Oksidų gaminimas buvo atliekamas netaupant medžiagos, reiškia, dirbant su dideliais nuostoliais niobio ir tantalo žvilgsniu. Buvo stengiamasi pagaminti, kad ir nedidelius kiekius, bet grynų niobio ir tantalo pentoksidų.

Visas tasai darbas galima suskirstyti trimis svarbesnėmis fazėmis, būtent: mineralo suardymas lydant, priemaišų pašalinimas ir niobio atskyrimas nuo tantalo.

Mineralo suardymas. 25 g smulkiausiai sutrinto mineralo buvo lydoma su 150 g natrio hidrosulfato. Patsai lydymas buvo atliekamas taip: į sulydytą geležiniame tiglyje $NaHSO_4$ po truputį buvo dedama tantalitas ir vis maišant pakeliama temperatūra ligi raudonos kaitros. Buvo kaitinama apie valandą. Sulydyta masė išpilama iš tiglio ir paliekama sustingti ir ataušti. Ataušusi sulydyta masė buvo sutrinama ir tirpinama 10 litrų vandens. Nežymi mineralo dalis visada likdavo nesuirusi juodų smulkių miltelių pavydalo. Ekstraguojant vandeniu tirpalan pereina natrio sulfatai, manganas, dalis geležies, titano, molibdeno ir nežymus niobio ir tantalo kiekis. Nuosėdose lieka beveik visas niobis ir tantalas hidratintų pentoksidų pavidalo, silicio rūgštis, nesuiręs mineralas ir dalis jame buvusių įvairių priemaišų. Keletą kartų sumaišius ir nudekantavus, buvo atskiriamas nesuiręs mineralas. Likusieji oksidai, nufiltruoti ir išdžiovinti, sverdavo apie 15 g.

Priemaišų pašalinimas. Išskirti oksidai jau aprašytu budu buvo dar kartą sulydomi su 70—80 g natrio hidrosulfato. Sulydyta masė buvo ištirpinama konc. vynuogių rūgšties tirpale (apie 150 g vynuogių rūgšties). Gautąjį tirpalą praskiedus ligi 7 litrų, buvo pridedama apie litrą konc. azoto rūgšties lg. sv. 1,2 ir pusvalandį virinama. Iškritusieji niobio ir tantalo oksidai buvo nufiltruojami ir išdžiovinami. Visą operaciją dar kartą pakartojus, buvo atskirtas titanas, beveik visa geležis ir molibdenas. Nufiltruoti niobio ir tantalo oksidai (hidratinti) buvo maišomi ir šildomi 100 ccm konc. natrio sulfido tirpale. Tirpalą praskiedus karštu vandeniu ligi 300—400 ccm,

oksidai nudekantuojami. Ekstragavimą pakartojus tris keturis kartus, buvo pašalintas molibdenas ir alavas sulfodruskų pavidale. Geležies liekanos virsdavo juodu sulfidu. Nufiltruoti ir perplauti oksidai buvo šildomi praskiestoje druskos rūgštyje geležies oksidui ištirpinti ir pašalinti. Tuo būdu buvo gautas niobio ir tantalo pentoksidų ir silicio dioksidų mišinys. Šį mišinį pakartotinai šildant ir kaitinant su fluoro vandenilio ir sieros rūgštimi, buvo pašalinamas silicis. Frakcinei kristalizacijai skirti niobio ir tantalo oksidai buvo imami, nepašalinus silicio.

Frakcinė kristalizacija. Oksidų mišinys (20—30 g) platininėje lėkštelėje buvo ištirpinamas galimai mažesniame fluoro vandenilio rūgšties kiekyje ir pridedama 40—60 g ištirpinto kalio hidrofluorido — KHF_2. Iš tirpalo išsiskyrę K_2TaF_7 kristalai ir tirpale likęs K_2NbOF_5 buvo frakcijomis kristalinami. Kristalinimo metu buvo įvairiose frakcijose papildoma kalio hidrofluoridas ir išgaravusi fluoro vandenilio rūgštis. Laikas nuo laiko įvairiose frakcijose buvo nustatomas niobio kiekis ir, pagal reikalą, kitaip tariant, pagal analizio duomenis sumažinamas frakcijų skaičius. Niobio kiekiui nustatyti paimta medžiaga buvo šildoma su sieros rūgšties pertekliumi fluoro vandeniliui pašalinti ir hidrolizinama iš didelio vandens tūrio. Išsiskyrusieji hidratinti oksidai buvo iškaitinami ligi pastovaus svorio, ir niobis nustatomas redukuojant vandeniliu (pusl. 29.).

Tuo būdu pavykdavo pagaminti grynų K_2TaF_7 kristalų ir K_2NbOF_5 tirpalo drauge su kalio hidrofluoridu. Išskirtieji K_2TaF_7 kristalai buvo apipilami vandeniu, o K_2NbOF_5 tirpalas tiesiog garinamas ir kaitinamas su sieros rūgšties pertekliumi fluoro vandeniliui pašalinti. Pasigaminę (dalinai) niobio arba tantalo sulfatai buvo hidrolizinami iš didelio vandens kiekio. Šildymas su sieros rūgštimi ir hidrolizinimas tekdavo atlikti kartais po du ir net po tris kartus, kad galutinai galima būtų atsipalaiduoti nuo fluoro likučių. Taip gauti hidratinti oksidai visada turėdavo kalio sulfato priemaišų. Kalio sulfatui pašalinti oksidai buvo kaitinami elektros krosnyje (apie 900° t) ligi pastovaus svorio ir po to pakartotinai veikiami praskiesta druskos rūgštimi.

Reikia pastebėti, kad mineralui suardyti, gautiems oksidams valyti ir niobiui nuo tantalo atskirti buvo pasirinkta, palyginti, iš seno žinomi klasiniai metodai. Iš 25 g tantalito apra-

šytu būdu buvo gaunama 3—4 g niobio pentoksido ir 4—5 g tantalo pentoksido. Niobio ir tantalo pentoksidų valymo darbo eiga buvo nustatyta provizirinio bandymo kokybiniais duomenimis. Esant kitoms priemaišoms arba kitiems priemaišų kiekių santykiams, ji gali pasirodyti ir netinkama.

C. NIOBIO PENTACHLORIDO GAMINIMAS.

Niobio pentachloridas gaminasi aukštoj temperatūroj, veikiant niobio pentoksido ir smulkios anglies mišinį chloru[19]. Čia visada pasigamina ir niobio oksichlorido $NbOCl_3$, kuris gana sunkiai atskiriamas. Abi medžiagos lengvai, palyginti, sublimuojasi. Kiti savumai taip pat labai panašūs (žiūr. pusl. 25). Kad nepasigamintų oksichloridas, pentachloridas buvo gaunamas iš sulfido. Niobio sulfidas buvo pagamintas iš niobio oksido, veikiant jį aukštoj temperatūroj sieros vandeniliu[20]. Sieros vandenilis pirma buvo leidžiamas į indą su anglies disulfidu — CS_2. Anglies disulfido garai katalitiškai pagreitina niobio sulfido gaminimasi.

Niobio sulfido gaminimas. Susmulkinto niobio oksido buvo imama po 3—5 g ir sudedama į porceleno laivelį. Trys keturi laiveliai su pentoksidu buvo talpinami vienas po kito elektrinės krosnies vamzdyje. Leidžiant vamzdžiu sausu $CaCl_2$ išdžiovintą sieros vandenilį su anglies disulfido priemaišomis, buvo kaitinama apie 3 val. 900—1000° t. Ataušintas sulfidas buvo smulkiai sutrinamas ir sulfidinimas pakartojamas dar du kartu. Pagamintas niobio sulfidas turėjo mėlsvai juodų miltelių išvaizdą.

Įsitikinti, ar pagamintame sulfide nėra deguonies, buvo nustatyti jame niobio ir sieros kiekiai. Tam tikslui niobio sulfidas buvo kaitinamas elektros krosnyje pradžioje deguonies, vėliau amoniako srovėje. Lekiančios dujos buvo gaudomos šarminiu bromo vandens ir druskos rūgšties tirpalu (du indu):

$$4NbS_2+13O_2=2Nb_2O_5+8SO_2.$$

Iš pasigaminusio niobio pentoksido kiekio buvo apskaitomas niobio kiekis sulfide. Dujoms absorbuoti vartotuose tirpaluose buvo nustatytas sieros kiekis svorio metodu:

$$SO_2 \rightarrow SO_4 \rightarrow BaSO_4.$$

Lentelė 1.

Sulfido paimta g	Nb_2O_5 gauta g	$BaSO_4$ gauta g	Nb %	S %	Nb ir S bendras kiekis % %
0,3427	0,3060	0,9286	62,42	37,22	99,64
0,4118	—	1,1230	—	37,46	—
0,3676	0,3282	—	62,38	—	—
0,3287	0,2935	0,8976	62,42	37,51	99,93

Analizio duomenys dedami 1-je lentelėje. Iš gautų duomenų matyti, kad pagamintas sulfidas, galima sakyti, neturi deguonies, t. y. jisai tinka pentachloridui gaminti.

Sulfido chlorinimas. Niobio pentachloridas buvo gaminamas iš naujai pagaminto sulfido Honigschmid'o metodu[21]. Tam tikslui aparatūra susidėjo iš septynių vieno su kitu sulydytų stiklinių rutulių. Prie vieno sulydytų stiklinių rutulių galo buvo prilydytas stiklinis vamzdis 10 c ilgio su dvigubu čiaupu. Kitame gale buvo prilydyta eilė mažų rutuliukų niobio pentachloridui surinkti. Į vamzdį buvo talpinama 5—8 g sulfido. Drėgmės pėdsakams pašalinti apie 2 val. buvo leidžiamas sausas azotas, šildomi visi rutuliai ir vamzdis su sulfidu iki 300° t. Visai aparatūrai ataušus, vamzdis su sulfidu buvo įšildomas iki 200° t ir leidžiamas sausas chloras. Šildymui buvo vartojamos stumdomos storo vamzdžio pavidalo elektrinės krosnelės ir paprasti degikliai.

Pasigaminęs niobio pentichloridas ir sieros monochloridas persisublimuoja į pirmąjį rutulį:

$$2NbS_2+7Cl_2=2NbCl_5+2S_2Cl_2.$$

Visam sulfidui sureagavus, atsargiai šildant iš visos aparatūros, kiek galima, buvo išvaromas oranžinis sieros chloridas. Rutulyje likdavo geltonas niobio pentachloridas, kuris pervaromas į tolesnį rutulį. Po to visoj aparatūroj chloras buvo išstumiamas sausu azotu. Užlydomas vamzdis, ir gyvsidabrio vakuumo siurbliu išsiurbiamas azotas. Evakuojant azotą, visi rutuliai atsargiai šildomi, kad galutinai būtų išvarytas S_2Cl_2 taip, jog nesisublimuotų niobio pentachloridas. Galutinai pašalinus sieros monochlorido liekanas, niobio pentachloridas persublimuojamas į mažuosius rutuliukus. Rutuliukai buvo prileidžiami azo-

to ir kiekvienas atskirai užlydomi. Rutuliukų turinys buvo vartojamas pagaminto niobio pentachlorido sudėčiai nustatyti ir kitiems preparatams gaminti.

Pagaminto pentachlorido grynumui nustatyti jisai buvo analizuojamas. Tam tikslui buvo imami užlydyti rutuliukai su pagamintu pentachloridu, pasveriami ir sumušami 50 ccm sočiame oksalo rūgšties tirpale. Pentachloridas ištirpsta, pagamindamas $Nb(C_2O_4H)_5$ ir $Nb_2O_5H_2C_2O_3 . 2H_2O$ junginius. Stiklo šukės buvo nufiltruojamos pro stiklinį filtrą — tiglį, išdžiovinamos ir pasveriamos. Tuo būdu buvo surandamas analiziui paimtas niobio pentachlorido kiekis. Vienoje tirpalo dalyje buvo nustatomi niobio, o kitoje chloro kiekiai.

Chlorui nustatyti skirtoji tirpalo dalis buvo parūgštinama azoto rūgštimi, ir chloras nusodinamas sidabro nitrato tirpalu, vengiant sidabro ionų pertekliaus. Niobiui nustatyti skirtoji tirpalo dalis buvo nepilnai neutralinama amoniaku. Niobis buvo nusodinamas kupferonu (žiūr. pusl. 28.). Niobio kupferono nuosėdos buvo nufiltruojamos, perplaunamos prask. druskos rūgštimi ir sudeginamos kartu su filtru. Analizio duomenys, dedami 2-je lentelėje, rodo, kad pagamintasis niobio pentachloridas buvo pakankamo preparatyviams tikslams grynumo.

Lentelė 2.

Rutuliukas su $NbCl_5$ g	Stiklo šukės g	$NbCl_5$ g	Nb_2O_5 gauta g	AgCl gauta g	Cl %	Nb %
4,6320	4,3122	0,3198 / 0,1599	—	0,4229	65,45	—
4,3581	4,0255	0,3326 / 0,1663	0,0826	0,4394	65,38	34,72
			Apskaityta iš $NbCl_5$		65,62	34,38

3. NIOBIO ATSKYRIMAS NUO TANTALO.

A. MARIGNAC'O IR RICHARD'O SCHOELLER'IO METODAS.

Niobio nuo tantalo atskyrimo klasiniu Marignac'o[8,9] metodu gaunama neblogų rezultatų, bet reikia didelio prityrimo, brangių platininių arba auksinių indų. Be to šis metodas labai neekonomiškas laiko žvilgsniu. Literatūroje yra aprašyta darbų, kuriais buvo norėta surasti patogesnių tam tikslui metodų. Paminėtinas H. B. Mervill'io ir V. Lenher'io pasiūlytas seleno oksichloridu ekstrakcijos metodas[15,16]. Metodo esmė yra ši: seleno oksichlorido ir sieros rūgšties mišiniu tirpina kietų pentoksidų mišinį. Niobio pentoksidas ištirpsta, o tantalas lieka nepakitėjęs. Šiuo metodu dirbti dažnai kliudo seleno preparatų brangumas.

A. Richard'as ir W. R. Schoeller'is[17] išdirbo metodą atskirti niobiui nuo tantalo analiziniams tikslams. Šisai metodas paremtas ne vienodu tantalo ir niobio oksalatų skilimu, esant taninui. Tuo metodu dirbant neoperuojama su fluoridais ir tuo būdu išvengiama brangių platininių indų vartojimo. Be to, išskiriamos niobio ir tantalo junginių nuosėdos yra skirtingų spalvų, todėl jau galima iš akies spręsti apie turimų nuosėdų grynumą ir patį darbą kreipti tinkamesne linkme. Skirtingas nuosėdų nudažymas įgalina darbo metu išvengti kiekvieną kartą ilgai trunkančio analizio.

Šiuo metodu taip dirbama. Niobio ir tantalo oksidų mišinys sulydomas su penkius šešius kartus didesniu kalio pirosulfato kiekiu kvarciniame tiglyje. Ataušusi sulydyta masė virinama sočiame amonio oksalato tirpale (taip pat penkis šešis kartus didesnis kiekis).

Tuo būdu niobio ir tantalo oksidai paverčiami tirpiais oksalo rūgšties kompleksiniais junginiais[17], pvz.,

$$Nb_2O_5 . 3(NH_4)_2 . O . 6C_2O_3 . 3H_2O.$$

Tirpale būva ir palaidos oksalo rūgšties, kurios kiekis priklauso nuo likusio sulydytoje masėje sieros trioksido.

Į taip paruoštą verdantį tirpalą dedama 2% tanino tirpalo tiek, kad vienai daliai paimtų oksidų tektų maždaug dvi dalys tanino. Tanino kiekis priklauso nuo tantalo kiekio, jo turi būti maždaug dešimt kartų tiek, kiek yra tantalo oksido. Jei, pridėjus tanino ir virinant, tirpalas nesidrumsčia, tai iš to sprendžiama, kad per daug rūgšties, kitaip tariant, per didelė vandenilio ionų koncentracija tirpale. Rūgšties perteklius pašalinamas lašinant praskiestą amoniaką, kol virinamas tirpalas nepradės drumstis. Po to pridedama sotaus amonio chlorido tirpalo (1 pentoksidų daliai 10 NH_4Cl dalių) ir virinama dar 10—15 min., kad iškritusios nuosėdos geriau susitrauktų. Geltonos arba oranžinės spalvos nuosėdos nufiltruojamos ir plaunamos 2% amonio chlorido tirpalu. Geltona nuosėdų spalva priklauso tantalo, o oranžinė — niobio pentoksido absorbcijos produktams. Filtratas turi likti bespalvis. Jei filtratas spalvotas, tai dedama dar tanino ir virinant lašinama amoniako, t. y. dar kartą nusodinama. Filtrato geltona spalva sako, kad jame dar yra likę tantalo. Nuosėdose turi būti visas tantalas su niobio priemaišomis, o filtrate — niobis. Negrynos tantalo junginių nuosėdos sudeginamos, vėl sulydomos su pirosulfatu ir skyrimas pakartojamas. Sujungti filtratai, kuriuose yra beveik visas niobio oksidas, virinami. Pridedama dar tanino ($1Nb_2O_5$ daliai 10 dalių tanino) ir silpnai pašarminama amoniaku. Išsiskyręs niobio pentoksido ir tanino absorbcijos produktas nufiltruojamas ir sudeginamas.

Šis atskyrimo metodas, kaip jau minėta, yra analizinis ir tinka mažiems oksidų kiekiams atskirti. Bandymu buvo nustatyta, kad jisai tinka ypač tais atvejais, kai Nb_2O_5 ir Ta_2O_5 mišinio oksidų svorių santykis yra niobio naudai. Didėjant tantalo kiekiui, metodo griežtumas smarkiai mažėja. Šiuo metodu pabandžius gaminti grynus niobio ir tantalo preparatus didesniais kiekiais, buvo susidurta su dideliais sunkumais. Dirbant su 4—5 g oksidų mišinio (maždaug lygiomis dalimis Ta_2O_5 ir

Nb_2O_5) beveik neįmanoma sulydžius su pirosulfatu ir tirpinant oksalate gauti skaidrų tirpalą, nes žymi oksidų dalis likdavo neištirpusi ($^1/_4$—$^1/_2$). Lydyti ir tirpinti tekdavo po kelis kartus. Išsiskyrusios tantalo pentoksido ir tanino nuosėdos užima labai didelį tūrį, ir jų nebegalima tinkamai perplauti. Dėl to jos visada turi, palyginti, daug niobio priemaišų. Jų pakartotinas valymas dėl tos pat priežasties taip pat labai sunkus. Todėl šis skyrimo metodas preparatyviams tikslams, esant, palyginti, daug tantalo, pasirodė netinkamas.

Analizio tikslams šisai metodas ypatingos vertės taip pat neturi, nes jis, kaip ir Nb_2O_5 redukavimo ligi Nb_2O_4 metodas (pusl. 29.), reikalauja taip pat grynų oksidų, daugiau laiko ir prityrimo ir nėra griežtesnis.

Užsimota, kombinuojant Richard-Schoeller'io ir Marignac'o metodus, išdirbti tinkamą niobio ir tantalo oksidams atskirti metodą. Pasistatyta tikslas surasti tokį skyrimo būdą, kuris įgalintų sėkmingai dirbti su niobio ir tantalo pentoksidų mišiniu bet kuriame santykyje. Provizoriniais bandymais buvo nustatyta, kad našiausias darbas (sugaišto laiko žvilgsniu) yra tada, kai mišinio svoris siekia 3—5 g. Darbo metu buvo kreipiama dėmesys į sugaištą laiką ir į pagamintus grynų oksidų kiekius.

Vienam atskyrimui atlikti reikalinga apytikriai trijų penkių darbo dienų laiko. Kiekvieno atskyrimo dedami lentelėje duomenys yra gauti taip pat tokiame laikotarpyje. Patsai skyrimas buvo atliekamas Richard-Schoeller'io metodu; Marignac'o metodu buvo naudojamasi tik tam, kad mišinyje sumažinti tantalo kiekį, t. y., kad atskirti jo didesnę dalį. Tam tikslui paimti oksidai buvo ištirpinami praskiestoje fluoro vandenilio rūgštyje ir dedamas kalio florido tirpalas tol, kol susidarydavo K_2TaF_7 nuosėdos (į nuosėdas patenka ir niobio priemaišų). Filtratas su likusiais fluoridais (niobis su tantalo priemaišomis) buvo garinamas su sieros rūgšties pertekliumi fluoro vandeniliui pašalinti. Likusios druskos lydomos su pirosulfatu ir ištirpinamos amonio oksalato tirpale. Iš šio tirpalo Richard'o-Schoeller'io metodu buvo atskiriamas likęs tantalas ir gaunamas grynas niobio pentoksidas. Šiuo metodu atskirtas tantalas su niobio priemaišomis buvo paverčiamas fluoridu ir prijungiamas prie Marignac'o metodu atskirtų fluoridų. Taip gautas negrynas visas

tantalo fluoridas tris penkis kartus Marignac'o metodu perkristalinamas, kol gaunamas grynas tantalo pentoksidas.

Buvo mėginta niobio priemaišos iš negryno K_2TaF_7 pašalinti ir Richard'o-Schoeller'io metodu, bet darbas buvo nesėkmingas.

Darbo duomenys dedami 3-je lentelėje.

Gautieji duomenys rodo, kad, esant mišinyje nedaug tantalo oksido, galima išskirti Richard'o-Schoeller'io metodu per 80% gryno niobio pentoksido. Esant mišinyje per 10% tantalo pentoksido, niobiui atskirti nuo tantalo reikia kombinuoti Marignac'o ir Richard'o-Schoeller'io metodus. Išskirti iš mišinio gryną tantalo pentoksidą išsimoka Marignac'o metodu, bet tik tais atvejais, kai jo yra bent 10%.

Dirbant su 3—5 g niobio ir tantalo pentoksidų mišiniu, kai vieno oksidų yra ne mažiau kaip 25% bendro svorio, šiuo metodu nesunku gauti apie 80% grynų tantalo ir niobio pentoksidų.

Išdirbto metodo aprašymas. Naujai išskirtas pentoksidų mišinys apipilamas trupučiu vandens ir, platininėje lėkštėje šildant ir maišant, lašinama fluoro vandenilio rūgštis, kol tirpalas tampa skaidrus. Reikia vengti nereikalingo fluoro vandenilio rūgšties pertekliaus. Esant daug rūgšties, didesnis niobio kiekis nusėda kartu su tantalu.

Tirpalas, jei reikia, praskiedžiamas ligi 70—100 ccm. Pridedama 6—8 g ištirpinto kalio hidrofluorido ir nugarinama ligi 50—70 ccm. Ataušinama. Išsiskyrę dvigubo kalio tantalo fluorido (K_2TaF_7) kristalai nufiltruojami ir perplaunami galimai mažesniu šalto vandens kiekiu (nuosėdos 1). Filtravimui galima vartoti parafinuotas stiklinis piltuvas. Nuosėdose būva beveik visas tantalas su niobio priemaišomis, o filtrate lieka niobis su tantalo priemaišomis.

Filtratas nugarinamas platininėj lėkštėj ligi nedidelio tūrio, pridedama sieros rūgšties perteklius ir, kiek galima, išgarinama, kad pašalinus fluoro vandenilį. Po to kaitinama, kad išgaruotų sieros rūgšties perteklius. Gautieji sulfatai perkeliami į 2—3 litrų talpos pilną vandens stiklinę ir gerai sumaišoma. Jei hidrolizinama iš mažo vandens tūrio, tai reikia rūgšties perteklių neutralinti amoniaku, kad niobio neliktų tirpale.

Lentelė 3.

Paimta g		Mišinyje Ta_2O_5 %	Darbo metodas	Gauta g		Gauta %	
Nb_2O_5	Ta_2O_5			Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
0,9873	3,0520	75,5	Richard-Schoeller	0,1619	0,8820	16,4	28,9
1,0021	3,0156	75,6	Marignac-Richard-Schoeller	0,7946	2,5591	79,3	82,4
2,0003	2,0004	50,0	Richard-Schoeller	0,8741	0,7642	43,7	38,2
2,0012	2,0001	49,7	Marignac-Richard-Schoeller	1,6030	1,5860	80,2	79,3
3,0131	1,0020	24,9	Richard-Schoeller	1,0425	0,2936	34,6	29,3
3,1212	1,0132	24,5	Marignac-Richard-Schoeller	2,5463	0,8146	81,6	80,4
3,1121	0,4501	12,6	Richard-Schoeller	1,8299	0,0760	58,8	16,9
3,1231	0,3112	9,1	Marignac-Richard-Schoeller	2,7015	0,0289	86,5	9,6
3,0210	0,3002	9,3	Richard-Schoeller	2,3685	0,0249	78,4	8,3
3,2560	0,2342	6,7	Marignac-Richard-Schoeller	2,7415	—	84,2	—
3,3648	0,1858	5,2	Richard-Schoeller	2,8163	—	83,7	—
3,2177	0,1264	3,8	Richard-Schoeller	2,7599	—	85,7	—
3,0741	0,0959	3,0	Richard-Schoeller	2,5791	—	83,9	—
3,5898	0,0716	1,9	Richard-Schoeller	3,0334	—	84,5	—
3,1423	0,0423	1,3	Richard-Schoeller	2,6322	—	83,8	—

Iškritusios $Nb_2O_5 . nH_2O$ nuosėdos nufiltruojamos ir dar drėgnos kvarciniame tiglyje sulydomos su 10—20 g kalio pirosulfato. Sulydyta masė virinama koncentruotame amonio oksalato tirpale, kol ištirpsta. Amonio oksalato reikia imti maždaug tiek pat, kiek buvo paimta kalio pirosulfato. Jei lieka

amonio oksalate žymesnis kiekis netirpstančių nuosėdų, jas reikia nufiltruoti ir iš naujo lydyti su pirosulfatu ir, ištirpinus oksalate, sujungti su jau turimu tirpalu. Niobis ir tantalo priemaišos pagamina kompleksinius oksalatus. Tantalo oksalatai, esant tanino, lengviau hidrolizinasi, kaip atitinkami niobio junginiai.

Tirpalas virinamas ir po truputį lašinama 2% tanino tirpalo, kol pradeda susidaryti gelsvos arba oranžinės nuosėdos. Tanino reikiamas kiekis priklauso nuo esančio tirpale tantalo kiekio. Tanino tirpalo susivartoja 50—300 ccm.

Esant dideliai vandenilio ionų koncentracijai ir mažai tantalo, taninas neišskiria nuosėdų. Tokiu atveju lašinama (virinant) praskiesto amoniako, kol ima atsirasti nuosėdų, Kai tik tirpalas tampa neskaidrus, pridedama 20—40 g ištirpinto amonio chlorido ir virinama 15—20 minučių. Amonio chlorido reikia imti apytikriai dešimtį kartų tiek, kiek buvo niobio pentoksido. Geltonos (tantalo) arba oranžinės (nobio priemaišos) nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos 2—3% amonio chlorido tirpalu (nuosėdos II). Jei filtratas lieka gelsvas (nuo tantalo), tai jisai vėl užvirinamas, pridedama dar tanino tirpalo ir, jei reikia, amoniako, kol vėl pasirodo drumzlės. Tanino tirpalo reikia imti 20—50 ccm. Po to 15 minučių pavirinama ir nufiltruojama (nuosėdos III). Nusodinimą ir filtravimą reikia kartoti, kol filtratas tampa visiškai bespalvis (filtratas I). Tatai rodo, kad tantalo jame nėra.

Jei nuosėdų (II, III) ir eventualiai (IV) ir t. t. yra žymūs kiekiai arba yra geltonos spalvos, jos sudeginamos, ištirpinamos galimai mažesniame fluoro vandenilio rūgšties kiekyje (platininė lėkštė!) ir prijungiamos prie nuosėdų (I).

Filtratas (I) nugarinamas iki trečdalio tūrio. Eventualiai iškritusios rudos tanino irimo produktų nuosėdos nufiltruojamos, nes jose gali būti tantalo pentoksido. Filtratas užvirinamas ir silpnai pašarminamas amoniaku. Iškritusios niobio pentoksido nuosėdos nufiltruojamos ir sudeginamos.

Tuo būdu nusodinant niobio pentoksidą, dalis jo lieka tirpale. Norint jį visiškai išskirti, reikia prieš šarminant tirpalas pridėti tanino. Tanino reikia imti 3—4 kartus tiek, kiek tikimasi gauti niobio pentoksido. Vietoj tanino galima nusodinimui vartoti kupferonas (pusl. 28).

Taip išskirtas niobio pentoksidas gali turėti kalio sulfato priemaišų. Toms priemaišoms pašalinti kaitintas pentoksidas virinamas praskiestoje druskos rūgštyje. Vienam g Nb_2O_5 imama 20—30 cm^3 $\frac{I}{N}$ rūgšties. Po 20—30 min. virinimo pridedama 100—200 ccm vandens. Rūgštis neutralinama amoniaku, ir jau grynas pentoksidas nufiltruojamas ir iškaitinamas.

Nuosėdos (I), eventualiai prijungti (II) ir (III) nuosėdų fluoridai, platininėje lėkštėje šildomos ir dedama 5% kalio hidrofluorido tirpalo, kol kristalai beveik pilnai ištirpsta. Tirpalas tiek nugarinamas, kad, jam ataušus ir kristalams išsiskyrus, liktų vienam gramui numatyto gauti tantalo pentoksido apie 5 ccm tirpalo. Kristalai nufiltruojami ir perplaunami trupučiu šalto vandens. Perplauti kristalai tirpinami jau aprašytu būdu kalio hidrofluorido tirpale. Pridedama keletą lašų fluoro vandenilio rūgšties ir vėl garinama, kad liktų ne daugiau kaip 5 ccm tirpalo 1 g tantalo pentoksido. Po trijų, o kartais ir tik po penkių, tokių perkristalinimų gaunami K_2TaF_7 kristalai esti be niobio fluorido priemaišų. Visas niobis pasilieka tirpale (K_2NbOF_5).

Dvigubas kalio tantalo fluoridas apipilamas vandeniu, pridedama sieros rūgšties perteklius ir šildoma pašalinti fluoro vandeniliui. Pasigaminę sulfatai hidrolizinami iš didelio vandens kiekio. Nufiltruotas tantalo pentoksidas kaitinamas ir iš jo pašalinamos kalio sulfato priemaišos, virinant praskiestoje druskos rūkgštyje, kaip niobio pentoksido atveju.

B. NIOBIO TETROKSIDO CHLORINIMAS.

Niobio pentoksidas, esant temperatūrai 900°, redukuojamas vandeniliu kiekybiškai virsta tetroksidu — Nb_2O_4. Juodos spalvos tetroksidas pasižymi savo neveiklumu žemose temperatūrose. Jo neveikia rūgštys ir oksidintojai. Bet 300° temperatūroje jis jau, palyginti, lengvai prijungia deguonį ir virsta pentoksidu. Esant 900° temperatūrai, vandenilis neredukuoja tantalo pentoksido. Tantalo, lygiai kaip ir niobio pentoksido, 900° temperatūroje chloras neveikia. Kadangi niobio tetroksi-

das aukštesnėje temperatūroje lengvai oksidinasi, tai galima buvo laukti, kad jisai reaguos su chloru ir virs niobio oksi arba pentachloridu. Visa tai turint galvoje, kilo mintis panaudoti tuos niobio tetroksido savumus niobiui nuo tantalo atskirti. Taip pat norėta ištirti ir niobio tetroksido chlorinimo reakciją.

Norint chlorinimu niobį nuo tantalo atskirti, reikia pirmiausia niobio ir tantalo pentoksidų mišinys redukuoti vandeniliu:

$$Nb_2O_5+Ta_2O_5+H_2 \rightarrow Nb_2O_4+Ta_2O_5.$$

Po to niobio tetroksido ir tantalo pentoksido mišinį veikti chloru:

$$Nb_2O_4+Ta_2O_5+Cl_2 \rightarrow Nb_2Cl_5 \text{ arba } NbOCl_3+Ta_2O_5.$$

Pasigaminusį niobio oksi arba pentachloridą reikėtų nusublimuoti ir surinkti.

Bandymui buvo imami įvairūs tantalo ir niobio pentoksidų mišiniai ir redukuojami vandeniliu, kaip ir niobį nustatant (pusl. 29). Redukuoti oksidai buvo veikiami chloru, kaip niobio pentachloridą gaminant (pusl. 33). Pentoksidų mišinio buvo imama 0,5—1,0 g. Po 3—4 v redukavimo jie atrodydavo visiškai juodi. Chloru buvo veikiama 2—3 v esant temperatūrai 350°. Po chlorinimo likusi laivelyje medžiaga vėl turėdavo gelsvą spalvą ir visus kitus pirmykščius savumus. Joje nustatytas niobio pentoksido kiekis. Chlorinimo ir likusių oksidų

Lentelė 4.

Redukavimui paimta Nb_2O_5, Ta_2O_5 g	Nb_2O_5 %	Po redukavimo svėrė g	Po chlorinimo		Chlorinimu atskirta Nb_2O_5 %
			svėrė g	nustatyta Nb_2O_5 %	
0,8534	50,00	0,8280	0,7660	44,29	20,49
0,8387	75,02	0,7814	0,7129	70,86	19,73
0,6420	25,13	0,6320	0,6103	21,23	19,66

analizio duomenys, dedami 4-je lentelėje rodo, kad tik penktoji niobio pentoksido dalis tuo būdu atskiriama nuo tantalo pentoksido. Keturi penktadaliai Nb_2O_5 lieka mišinyje nepakitėję. Žinoma, likusį mišinį vėl galima redukuoti ir chlorinti ir vėl atskirti penktadalį gryno niobio pentoksido.

Šiuo būdu pagaminti gryno tantalo pentoksido visiškai negalima. Dėl tų priežasčių šis niobio nuo tantalo skyrimo būdas išsimoka tik tada, kai, turint pentoksidų mišinį, reikia pasigaminti maži grynų niobio preparatų kiekiai.

Buvo įdomu atsakyti į klausimą, kodėl tik maždaug 20% niobio tetroksido palankus chlorinimui. Tam tikslui buvo analizuojami chlorinimo produktai. Norėta nustatyti, ar pasigamina pentachloridas — $NbCl_5$, oksichloridas — $NbOCl_3$ arba jų mišinys. Rūpestingai surinktoje medžiagoje užlydytame stikliniame rutuliuke buvo nustatyti niobio ir chloro kiekiai. Analiziai buvo atlikti, kaip ir niobio pentachlorido atveju (pusl. 34). Nustatymų duomenys, dedami 5-je lentelėje, rodo, kad analizuotoji medžiaga buvo niobio pentachloridas.

Tat pasako, kad niobio tetroksido chlorinimas vyksta pagal lygtį:

$$5Nb_2O_4+5Cl_2=4Nb_2O_5+2NbCl_5.$$

Lentelė 5.

Rutuliukas su medžiaga svėrė g	Medžiagos paimta g	AgCl rasta g	Cl %	Nb_2O_5 rasta g	Nb %
4,0322	0,1032	0,2725	65,35	0,0510	34,56
4,5731	0,1104	0,2918	65,41	0,0545	34,50
	Apskaityta iš $NbCl_5$		65,62		34,38

Jei chlorinimo produktas būtų niobio oksichloridas, tai reakcija turėtų vykti pagal lygtį:

$$3Nb_2O_4+3Cl_2=2Nb_2O_5+2NbOCl_3.$$

Tuo atveju būtų galima ne penktadalį, bet trečdalį niobio atskirti nuo tantalo. Turint tat galvoje, buvo bandyta chlorinti esant aukštesnėms temperatūroms. Chlorinta esant 500°, 600° ir 800° temperatūrai. Aukštesnėse temperatūrose atsiskiria nuo tantalo didesnis niokio kiekis, bet gaunamas chlorido ir oksichlorido mišinys turi jau ir tantalo priemaišų. Bandymų duomenys, dedami 6-je lentelėje, rodo, kad, keliant chlorinimo temperatūrą, didėja išlekiančio niobio ir kartu tantalo kiekiai.

Lentelė 6.

Paimta pentoksidų mišinio g	Nb_2O_5 %	Chlorinimo temperatūra	Išlėkė Nb_2O_5 %	Išlėkė Ta_2O_5 %
0,6983	76,31	500°	22,34	0,46
0,5432	30,42	„	23,10	0,38
0,4788	68,46	600°	23,52	1,03
0,5234	29,38	„	23,48	0,96
0,5642	71,58	800°	25,66	1,57
0,6333	34,26	„	25,73	1,49

Grynas tantalo pentoksidas tomis sąlygomis nesichlorina. Gaminantis niobio chloridui, įvyksta, turbūt, Ruff'o ir Thomas'o[14] pastebėtos reakcijos tam tikra pusiausvyra:

$$5NbCl_5 + Ta_2O_5 \rightleftharpoons 5NbOCl_3 + 2TaCl_5.$$

Iš to seka, kad apie 20% niobio galima atskirti nuo tantalo, chlorinant tik žemesnėse temperatūrose.

P a s t a b a. Niobio tetroksido chlorinimo reakcija yra, be ko kita, nagrinėjama P. Sue[25] neseniai paskelbtame darbe. Buvo chlorinamas grynas niobio tetroksidas ir nustatomas pentoksido ir tetroksido svorių santykis (po chlorinimo ir prieš chlorinimą). Gaminantis niobio pentachloridui, tasai santykis prilygsta $^4/_5$, o gaminantis oksichloridui — $^2/_3$ (iš reakcijos). Netiesiogiai buvo sprendžiama apie chlorinimo produktus.

Tame pat darbe aprašytas ir niobio trichlorido gaminimas, redukuojant vandeniliu niobio pentachloridą. Autorius nenurodo pagamintos medžiagos analizio duomenų.

Mano taip pat buvo bandyta tokiu pat būdu pagaminti niobio trichloridą. Pagamintoji medžiaga turėjo P. Sue aprašytus savumus. Joje nustatytas niobio kiekis atitiko $NbCl_3$ formulą 0,6%, o chloro kiekis — 0,4% griežtumu. Analizuojamoji medžiaga buvo kaitinama porceleno vamzdyje drėgno deguonies srovėje:

$$2NbCl_3 + O_2 + nH_2O = Nb_2O_5 . nH_2O + 6HCl.$$

Iškaitintas niobio pentoksidas buvo pasveriamas ir iš jo svorio apskaitomas niobio kiekis trichloride. Atsipalaiduojančios chloro vandenilio dujos buvo absorbuojamos natrio šarmų tirpalu, ir chloras nusodinamas sidabro nitratu.

4. NIOBIO CHLORIDAI.

A. DVIGUBI NIOBIO IR ŠARMINIŲ METALŲ CHLORIDAI.

Yra žinomi dvigubi šarminių metalų fluoridai bendrinių formulų Me_2NbF_7 ir $MeNbF_6$. Jie gaminami maišant atitinkamus metalų fluoridų konc. tirpalus[23] arba kristalinant atitinkamas oksidruskas — Me_2NbOF_5 — iš fluoro vandenilio rūgšties[22]. Dar nuo Marignac'o laikų yra žinomi ir atitinkami oksi junginiai — Me_2NbOF_5. Visi šie junginiai gerai tirpsta praskiestoje fluoro vandenilio rūgštyje. Vanduo juos visus hidrolizina. Šiuose junginiuose iškyla aikštėn niobio ir tantalo savumų skirtingumas, nes atitinkami tantalo junginiai sunkiai tirpsta prask. fluoro vandenilio rūgštyje. Šiuo savumu paremtas ir niobio nuo tantalo skyrimas Marignac'o metodu.

Weinland'as ir Storz'as bandė pagaminti atitinkamų dvigubų chloridų. Jiems pavyko pagaminti tik rubidžio, cezio ir amonio dvigubos oksidruskos bendrinės formulos Me_2NbOCl_5. Oksichloridai pasigamina veikiant konc. druskos rūgštyj ištirpintą hidratintą niobio pentoksidą atitinkamu šarminio metalo chloridu. Tai yra geltonos spalvos, taisyklingi, nepatvarūs ore ir vandeny kristalai.

Literatūroje neteko aptikti dvigubų niobio ir šarminių metalų chloridų aprašymo. Turint pakankamai gryno niobio pentachlorido, buvo pasiryžta pagaminti tų dar nežinomų junginių. Buvo bandyta jie pagaminti, maišant niobio chlorido ir atitinkamų metalų chloridų alkoholinius tirpalus. Šiuo būdu tų druskų pagaminti nepavyko. Mat, bevandeniame alkoholyje šarminių metalų chloridai beveik netirpsta, o pridėjus alkoholin vandens ir tuo padidinus šarminių metalų chloridų tirpingumą, pasigamindavo dvigubi oksichloridai.

Normalūs dvigubi chloridai pavyko pagaminti iš lėto maišant sotų alkoholinį niobio pentachlorido tirpalą su alkoholiniais atitinkamų šarmų tirpalais. Buvo bandyta pagaminti ličio, natrio, kalio ir rubidžio druskos. Pavyko pagaminti tik kalio ir rubidžio.

Sėkmingiausių išdavų pasiekta šiuo būdu dirbant. Apie 1 g niobio pentachlorido buvo ištirpinta 200—300 ccm bevandenio alkoholio kamsčiu užkimštoje kolboje. Pro kamštį įleistu vamzdeliu visą laiką buvo leidžiamas sausas chloro vandenilis ir lašais supilamas atitinkamo šarmo reikiamas (apskaitytas) tirpalo kiekis. Šarmai buvo ištirpinami 200 ccm bevandenio alkoholio. Supilus šarmus ir nenutraukiant chloro vandenilio srovės, tirpalas buvo 5 val. maišomas (stiklinis maišiklis). Po to tirpalas ataušomas ledu. Nusėdusieji kristalai ir niobio pentoksidas buvo perplaunami keletą kartų, dekantuojant ledu ataušintą ir chloro vandeniliu prisotintą alkoholį. Dekantavimu pašalinamas ir niobio pentoksidas. Alkoholis buvo pašalinamas, leidžiant į kristalus sausą chloro vandenilį arba azotą.

Tai buvo gelsvos spalvos kristalinės medžiagos. Pro mikroskopą atrodė kūbinės sistemos. Sausame ore patvarios. Atvirame ore tuojau apsidengia niobio pentoksido baltu sluogsniu ir netrukus visai suyra. Lieka atitinkamo šarminio metalo chloridas ir niobio pentoksidas. Įdėti kristalai vandenin tuoj hidrolizinasi, išskirdami hidratintą niobio pentoksidą:

$$2K_2NbCl_7 + n \cdot H_2O = 4KCl + Nb_2O_5 \cdot nH_2O + 10HCl.$$

Tirpalas įgyja rūgščią reakciją.

Pagamintuose kristaluose buvo nustatyti niobio, chloro ir šarminio metalo kiekiai. Iš analizio duomenų apskaitytos junginių formulos.

Analiziui paimti kristalai buvo apipilami vandeniu. Gautas tirpalas silpnai pašarminamas amoniaku ir porą valandų šildomas ant vandens vonios. Nusėdusios niobio pentoksido nuosėdos buvo nufiltruojamos ir kaitinamos ligi pastovaus svorio. Filtrate buvo nusodinamas chloras sidabro nitratu. Sidabro perteklius sidabro chlorido filtrate buvo nusodinamas druskos rūgštimi ir atskiriamas. Likusis tirpalas buvo pakartotinai garinamas su druskos rūgštimi nitratams suardyti. Pašalinus

azoto rūgšties liekanas, tirpalas buvo sausai išgarinamas. Likusieji kalio arba rubidžio chloridai buvo išdžiovinami ir atsargiai kaitinami ligi pastovaus svorio.

Analizio duomenys dedami 7-je ir 8-je lentelėse.

Lentelė 7.

K_2NbCl_7 paimta g	Nb_2O_5 gauta g	Nb %	AgCl gauta g	Cl %	KCl gauta g	K %
0,3824	0,1238	22,63	0,9094	58,85	0,1370	18,79
0,5007	0,1597	22,30	1,1950	59,06	0,1757	18,40
0,4132	0,1298	21,96	0,9837	58,91	0,1465	18,60
Apskaityta iš K_2NbCl_7		22,16		59,19		18,65

Lentelė 8.

Rb_2NbCl_7 paimta g	Nb_2O_5 gauta g	Nb %	AgCl gauta g	Cl %	RbCl gauta g	Rb %
0,5211	0,1368	18,35	1,0170	48,29	0,2466	33,46
0,4632	0,1227	18,52	0,9064	48,42	—	—
0,4122	0,1081	18,33	0,8031	48,21	0,1941	33,29
Apskaityta iš Rb_2NbCl_7		18,14		48,47		33,39

Jie rodo, kad pagamintieji junginiai turi K_2NbCl_7 ir Rb_2NbCl_7 formulas. Gauta visur per daug niobio ir per maža chloro. Tat tenka aiškinti tuo, kad galėjo pasigaminti bent kiek ir atitinkamų oksichloridų — K_2NbOCl_5, Rb_2NbOCl_5. Jie kaip tik ta prasme ir turėtų keisti analizio duomenis.

Dėl pagamintų junginių nepatvarumo nepavyko nustatyti, ar visi septyni chloro atomai yra tolygūs, t. y., ar jie visi, ar gal tik jų dalis gali atskilti ionais. Jų savumai panašūs į atitinkamų oksi junginių savumus. To buvo galima tikėtis, turint galvoje jų sudėties panašumą.

B. CHLORO NIOBIO JUNGINIAI.

Harned'o[11] pagamintas chloro niobio chloridas — $(Nb_6Cl_{12})Cl_2 . 7H_2O$ — yra cheminiu žvilgsniu įdomus, nes jame galima pakeisti du chloro atomus kitais halogenais arba kitomis grupėmis. Yra žinomas to paties autoriaus pagamintas bromidas — $(Nb_6Cl_{12})Br_2 . 7H_2O$ — ir hidroksidas — $(Nb_6Cl_{12}) . (OH)_2 . 7H_2O$. Radikalo $Nb_6Cl_{12}^{++}$ savumai nėra gerai žinomi ir ryškūs. Apie tuos tris menkai teištirtus junginius taip pat nedaug ką galima pasakyti. Žinoma tik, kad tie junginiai yra, palyginti, patvarūs, silpnai tirpūs ir turi tamsią, beveik juodą, spalvą.

Atitinkamų arba labai artimų tantalo junginių žinoma žymiai daugiau. Buvo įdomu patirti, ar niobis, kaip ir tantalas, be jau žinomų junginių, gamina ir kitus chloro niobio derivatus. Turint galvoj niobio ir tantalo savumų panašumą, ryžtasi tie junginiai gaminti taip, kaip buvo kitų autorių pagaminti panašūs tantalo junginiai.

Chloro niobio chlorido gaminimas[11]. 2 g niobio chlorido buvo šildoma kartu su 15 g 3% natrio amalgamos sauso anglies dioksido atmosferoje 100—150° temperatūroje apie 30 min. Redukcijos produktai buvo virinami vandenyje ir neištirpusios dalys nufiltruojamos. Filtratas, parūgštintas druskos rūgštimi, buvo išgarinamas. Likusi beveik juodos spalvos druska perkristalinama druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje ir išdžiovinama 80° temperatūroje ligi pastovaus svorio.

Pagamintoje druskoje nustatyta niobio, ionogeninio chloro ir bendras chloro kiekis.

Niobio kiekiui nustatyti skirtoji medžiaga buvo suardoma, lydant ją su natrio karbonatu. Sulydyta masė buvo ištirpinama druskos rūgštyje, ir niobio likučiai nusodinami kupferonu (pusl. 28).

Ionogeninis chloras buvo nustatomas, nusodinus jį sidabro nitrato tirpalu.

Bendram chloro kiekiui nustatyti medžiaga buvo suardoma, virinant ją koncentruotų natrio šarmų tirpale arba lydant

su dešimt penkiolika kartų didesniu natrio karbonato kiekiu. Po to chloras buvo nusodinamas sidabro nitratu.

Analizio duomenys, dedami 9-je lentelėj, rodo, kad pagaminti kristalai atitinka Harned'o pasiūlytą chloro niobio chlorido — $(Nb_6Cl_{12})Cl_2 . 7H_2O$ — formulą.

Lentelė 9.

Medžiagos paimta g	Nustatyta chloro %		Nustatyta Nb %
	ionogeninio	bendras kiekis	
0,3211	5,89		
0,2567	6,08		
0,2834		41,91	
0,2376			47,10
0,3012			47,38
Apskaityta iš $(Nb_6Cl_{12})Cl_2 . 7H_2O$	6,01	42,07	47,25

Pagamintame chloro niobio chloride buvo stengiamasi ionogeninį chlorą pakeisti jodu, nitratu ir sulfatu.

Chloro niobio jodidas. Šis junginys buvo bandyta pagaminti, kristalinant chloro niobio chloridą su kalio jodidu iš jodo vandenilio rūgštimi parūgštinto vandens. Nepaisant to, kad buvo imami įvairių koncentracijų tirpalai ir pridedami įvairūs jodo vandenilio rūgšties kiekiai, pasigamindavo tik įvairūs mišiniai. Turint labai nedidelius medžiagos kiekius, nebuvo galima daug kartų perkristalinti. Vieną du kartų perkristalintoje medžiagoje būdavo kokybiškai surandami ionogeninis jodas ir chloras. Tenka manyti, kad tuo būdu pasigamina chloro niobio chlorido ir jodido mišinys. Tat reikėtų aiškinti mažai skirtingu tų druskų tirpingumu.

Tų mėginimų nesėkmė vertė chloro niobio jodidą bandyti gaminti iš chloro niobio hidroksido. Tam tikslui chloro niobio chloridas buvo paverčiamas hidroksidu[11], pridėjus apskaitytą natrio šarmų tirpalo kiekį:

$$(Nb_6Cl_{12})Cl_2 + 2NaOH = (Nb_6Cl_{12}) . (OH)_2 + 2NaCl.$$

Chloro niobio hidroksidas buvo pakartotinai garinamas su jodo

vandenilio rūgštimi. Nufiltruota medžiaga būdavo perkristalinama, kol neberodė ionogeninio chloro reakcijos. Po to išdžiovinama 60° temperatūroje ligi pastovaus svorio. Iš vieno g chloro niobio chlorido buvo gaunama 0,5—0,6 g šios medžiagos. Tai buvo violetiniai juodi, labai smulkūs kristalai, ore patvarūs.

Pusvalandį šildyta medžiaga 100° temperatūroje nustoja dalies svorio, bet po to visai ištirpsta jodo vandenilio rūgštimi parūgštintame vandenyje. Tirpalą begarinant, vėl išsiskiria tų pačių savumų ir sudėties kristalai. Reikia manyti, kad, esant 100° temperatūrai, medžiaga neyra, bet tik atskelia kristalizacinį vandenį. Šildant 150° temperatūroje, po pusvalandžio kristalai virsta pilkais ir jau ne visai betirpsta parūgštintame vandenyje. Tat reiškia, kad vyksta irimas.

Pagamintoje medžiagoje buvo nustatyti ionogeninio jodo, chloro ir niobio kiekiai. Jodas buvo nusodinamas sidabro nitratu. Sidabro jodido filtratas buvo veikiamas metaliniu cinku sidabro pertekliui pašalinti. Chloras buvo nustatomas sidabro filtrate, kaip ir chloro niobio chloridą analizuojant. Niobis buvo nustatomas irgi taip pat, kaip chloro niobio chloride. Analizio duomenys, dedami 10-je lentelėje, rodo, kad pagamintos medžiagos sudėtis atitinka $(Nb_6Cl_{12})J_2 . 7H_2O$ formulą.

Lentelė 10.

Medžiagos paimta g	Gauta AgJ g	Jodo %	Gauta AgCl g	Chloro %	Gauta Nb_2O_5 g	Niobio %
0,2571	0,0894	18,79	0,3248	31,26		
0,3002	0,1054	18,97				
0,2355					0,1374	40,78
0,2463					0,1432	40,63
Apskaityta iš $(Nb_6Cl_{12})I_2 . 7H_2O$		18,62		31,22	..	40,90

Chloro niobio nitratas. Chloro niobio chloridas, kristalinamas iš praskiesto azoto rūgšties tirpalo, gamina nitrato ir chlorido mišinį. Mišinyje ionogeninio chloro ir nitrato kiekiai svyruoja. Panašių duomenų buvo gauta kristalinant su kalio arba natrio nitratais. Pastovios sudėties medžiagą pavyko pagaminti tik veikiant sidabro nitratu:

$$(Nb_6Cl_{12})Cl_2 + 2AgNO_3 = (Nb_6Cl_{12}) . (NO_3)_2 + 2AgCl.$$

Chloro niobio chlorido buvo imama vienas gramas. Ištirpinama azoto rūgštimi parūgštintame vandenyje ir pridedama apskaitytas kiekis — sidabro nitrato tirpalo. Sidabro chlorido nuosėdos buvo nufiltruotos, filtratas išgarinamas ir gautoji medžiaga perkristalinama azoto rūgštimi parūgštintame vandenyje.

Buvo bandyta imti sidabro nitrato perteklius ir taip pat — nepriteklius. Pirmuoju atveju pavyko pagaminti tokios pat medžiagos, bet žymiai mažesnį kiekį. Mat, perkristalinant negalima išvengti nuostolių. Paėmus sidabro nitrato nepriteklių, grynos medžiagos pagaminti nepavyko. Reikia manyti, kad chloro niobio chlorido ir nitrato tirpingumai mažai skirtingi ir, perkristalinant nedidelius kiekius, nepavyksta jų atskirti.

Pagamintoji medžiaga savo spalva ir kitais savumais buvo panaši į chloro niobio chloridą. Šildoma iki 70° temperatūros nekitėja. Per 70° ima nustoti svorio ir pakeičia juodą spalvą ruda. Šildyta 30 min. 150° temepratūroje ir po to iškristalinta iš vandens turėjo tas pačias savybes, kaip ir prieš šildant. Pašildžius 30 min. 200° temperatūroje, ne visai betirpo vandenyje. Žemiau šios temperatūros, reikia manyti, atskyla kristalizacinis vanduo.

Pagamintoje medžiagoje nustatyti chloro, niobio ir nitrato kiekiai. Chloras ir niobis nustatyti taip, kaip chloro niobio chloridą analizuojant. Nitratas nustatytas redukuojant geležies dichloridu druskos rūgšties tirpale ir matuojant išskirtą azoto monoksido tūrį:

$$NO_3^- + Fe^{++} \rightarrow NO + Fe^{+++}.$$

Azoto monoksido tūris buvo išmatuotas audiometre virš vandens 19° temperatūroje, esant 758 m spaudimui.

Analizio duomenys, dedami 11-je lentelėj, rodo, kad medžiagos sudėtį išreiškia $(Nb_6Cl_{12}) \cdot (NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ formula.

Lentelė 11.

Medžiagos paimta g	Gauta AgCl g	Chloro %	Gauta Nb_2O_5 g	Niobio %	Gauta NO ccm 19° t	N_2O_5 %
0,2148	0,3056	35,21				
0,2533			0,1686	46,52		
0,2631			0,1757	46,68		
0,2802					11,4	9,14
0,3060					12,1	8,66
Apskaityta iš $(Nb_6Cl_{12}) . (NO_3)_2 . 5H_2O$		35,55		46,57		9,02

Chloro niobio sulfatas. Chloro niobio chloridas kritalinamas iš sieros rūgštimi parūgštinto tirpalo lygiai taip pat, kaip ir pridėjus kalio arba natrio sulfatų, gamina ne vienokios sudėties mišinį. Mišinyje būva ionogeninis chloras ir sulfatas. Gryną druską pavyko pagaminti veikiant sidabro sulfatu chloro niobio chloridą taip, kaip gaminant nitratą. Pagamintoji medžiaga buvo visais savo savumais panaši į nitratą. Joje nustatyti chloro, niobio ir sulfato kiekiai. Analizio duomenys, dedami 12-je lentelėj, rodo, kad pagaminto sulfato sudėtis atitinka $(Nb_6Cl_{12})SO_4 . 7H_2O$ formulą.

Lentelė 12.

Medžiagos paimta g	Gauta AgCl g	Chloro %	Gauta Nb_2O_5 g	Nobio %	Gauta $BaSO_4$ g	SO_3 %
0,2155	0,3076	35,32				
0,2033			0,1343	46,17		
0,2831					0,0545	6,60
0,2682					0,0525	6,72
Apskaityta iš $(Nb_6Cl_{12})SO_4 . 7H_2O$		35,31		46,26		6,64

Pagamintas sulfatas šildomas 70° temperatūroje svorio nenustojo ir savumų nepakeitė, o šildomas 150° temperatūroje nustojo dalies svorio.

Visi pagamintieji chloro niobio junginiai savo savumais yra labai panašūs. Visi jie patvarūs žemesnėse ir skyla aukštesnėse tempartūrose. Grupė —Nb_6Cl_{12}++ savo sudėtimi ir savumais yra panaši atitinkamai tantalo grupei.

5. IŠVADOS.

1. Derinant Marignac'o ir Richard'o Schoeller'io metodus, išdirbtas niobiui nuo tantalo atskirti būdas, kuris įgalina patogiai gauti apie 80% grynų tantalo ir niobio pentoksidų.
2. Pagaminti literatūroje neaprašyti dvigubi niobio chloridai: K_2NbCl_7 ir Rb_2NbCl_7.
3. Pagaminti literatūroje neaprašyti chloro niobio derivatai:

$(Nb_6Cl_{12})J_2 \cdot 7H_2O$, $(Nb_6Cl_{12}) \cdot (NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ir
$(Nb_6Cl_{12})SO_4 \cdot 7H_2O$.

4. Ištirtos suminėtų junginių svarbesnės savybės ir nustatytos jų sudėtį atitinkančios formulos.
5. Ištirta niobio tetroksido chlorinimo reakcija.
6. Nustatyta, kad, aukštoje temperatūroje chlorinant niobio tetroksidą, dalis tantalo pentoksido taip pat virsta chloridu.

Šis darbas atliktas Grace Technische und Montanische Hochschule Neorganinės Technologijos ir Analizinės Chemijos Institute ir V. D. U. Neorganinės ir Analizinės Chemijos Katedros Laboratorijose. Autoriui labai malonu šioje vietoje nuoširdžiai padėkoti gerbiamajam Šefui Prof. P. Juodakiui už prielankumą šiam darbui, Mat. Gamtos Fakulteto Dekanui Prof. Z. Žemaičiui ir Fekulteto Tarybai už suteiktą komandiruotę išvykti autoriui į užsienio mokslo įstaigas ir Graco Techn. und Montan. Hochschule Prof. Dr. Jantsch'ui už leidimą naudotis jo žinioje buvusio instituto priemonėmis.

6. RESUMÉ.

Le but de ce travail était de trouver en chimie préparative une bonne méthode de séparation de niobium du tantale, et d'étudier certains chlorures de niobium.

Les composés de niobium et de tantale purs, necessaires pour ce travail étaient préparés a partir du minerais tantalite.

Par étude parallele comparative de methodes de Marignac et Richard Schoeller, on a éllaboré une assais bonne et rapide méthode de séparation de niobium du tantale. En traitant 3—5 g de pentoxydes de niobium et de tantale, on obtenait a peu pres 80% de pentoxydes purs.

Le principe de la méthode consiste en ce que la plus grande partie du tantale sont séparées comme precipite par action de fluorure de potasium sur le pentoxydes de niobium et de tantale dissous dans HF (K_2TaF_7). Le niobium reste en solution.

Les impurtés de niobium sont séparées de K_2TaF_7 par recristallisation en solution diluée d'acide fluorhydrique. Le K_2NbOF_5 est purifié de ses impurtées de tantale par transformation de sels en question en oxalates et puis hydrolysation ces sels en presence du tannin.

En traitant la solution alcoolique exaute de l'eau de pentachlorure de niobium saturé de HCl par solution alcoolique de base correspondante — on a obtenue des composés K_2NbCl_7 et Rb_2NbCl_7, qui ne sont pas decris dans la literature. Ces corps sont stables, seulement a l'etat anhydre. Par action de l'eau ils s'hydrolyse instantanement. En generale, toutes les proprietés d'oxycomposes correspondants.

Par la cristallisation du chlorure de chloroniobium avec le jodure de potasium on a préparé le composé $(Nb_6Cl_{12})I_27H_2O$. Par action de nitrate ou sulfate d'argent sur le chlorure de chloro niobium on a préparé le composé $(Nb_6Cl_{12}).(NO_3)_2.5H_2O$ et $(Nb_6Cl_{12}) . SO_4 . 7H_2O$.

Les propriétés de ces composés du chlorure de chloroniobium obtenues, ressemblaient au propriétés de chlorues ou bromure de chloroniobium décris en litterature.

Les formules de tous ces nouveaux composés préparés, étaient definis en se basant sur les donneés analytiques.

On a constaté, que par l'action du chlore sur le mélange de tetroxyde de niobium et de pentoxyde de tantale a 350°C — une cinquieme partie de niobium se transforme en pentachlorure de niobium et se volatilise. Les quatres cinquiemes de niobium se transforment en pentoxyde de niobium. Dans ces conditions le pentoxyde de tantale ne change pas. Cette methode peut être utilisée pour la séparation de petites quantitées de niobium pentachlorure pur du tantale.

A 500°C et au dela, dans les memes conditions, la majeure partie de niobium se volatilise a l'etat de chlorure, mais parallelement une partie de pentoxyde de tantale se transforme en chlorure.

7. LITERATŪRA.

1. C. W. Balke ir E. F. Smith. Jour. Am. Chem. Soc:, *30*, 1644 (1908),
2. E. F. Smith ir W. K. van Haagen. Jour. Am. Chem, Soc,, *37*, 1788 (1915).
3. O. Honigschmid ir K. Wintersberger. Z. anorg. Chem., *219*, 161 (1934).
4. F. W. Aston. Nature, *130*, 130 (1932).
5. P. Pascal. Chimie minerale, *IV*, 377 (1933).
6. Eckeberg. Ann. chim. phys., *47*, 76 (1802).
7. Hermann J. prakt. chem., *38*, 91 (1846).
   Hermann. J. prakt. chem., *3*, 373 (1871).
8. Marignac. Compt. rend., *60*, 234 (1865).
9. Marignac. Ann. chim. Phys., *8*, 5 (1866).
10. O. H. Morozova. Ximia redkih elementov, 115 (1938).
11. Harned. J. Am. Chem. Soc., *35*, 1078 (1913).
12. Ott. Z. Elektroch., *18*, 349 (1912).
13. Y. Auger. Compt. rend., *170*, 995 (1920).
14. O. Ruff ir F. Thomas. Z. anorg. Chem., *156*, 213 (1926).
15. H. B. Mervill. J. Am. chem. Soc., *43*, 2378 (1911).
16. V. Lehner. J. Am. chem. Soc., *43*, 29 (1921).
17. A. R. Powell ir W. R. Schoeller. Z. anorg. Chem., *151*, 221 (1926):
18. Russ. Z. anorg. Chem., *31*, 42 (1902).
19. H. Rose. Pogg. *104*, 433 (1858).
20. H. Biltz ir L. Gonder. Ber., *40*, 4963 (1907).
21. O. Honigschmid ir K. Wintersberger. Z. anorg. Chem., *219*, 168 (1934).
22. Balke ir Smith. J. Am. Chem. Soc., *30*, 1637 (1908).
23. Penington. J. Am. Chem. Soc., *18*, 58 (1896).
24. R. F. Weinland ir L. Storz. Z. anorg. Chem., *54*, 223 (1920).
25. P. Sue. Bull. Soc. Chim., *6*, 836 (1939).

V. D. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto leidiniai:

1. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, I tomas 1922 m. 10.—
2. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, II tomas 1923 m. 10.—
3. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, III tomas 1924—1926 m. ..... 20.—
4. L. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IV tomas 1927—1928 m. ..... 25.—
5. Prof. P. Matulionis. Sumedėjusių augalų skirstymui medžiaga 1923 m. ..... 3.—
6. Prof. T. Ivanauskas. Vadovėlis vabzdžiams rinkti 1924 m. 3.50
7. Prof. K. Regelis. Vadovėlis augalams rinkti 1925 m. ..... 2.—
8. Lab. A. Minkevičius. Bulvių puvimo grybelis ir kaip su juo kovoti 1926 m. ..... —
9. Prov. K. Grybauskas. Paletrūnas oželinis 1926 m. ..... —
10. Prov. K. Grybauskas. Garstyčia baltoji 1926 m. ..... —
11. Prov. K. Grybauskas. Vaistingieji Lietuvos laukų augalai ir jų pritaikymas 1927 m. ..... 5.—
12. Prof. V. Čepinskis. Elektroninė valentingumo teorija 1928 m. .. 6.—
13. B. Kodatis. Astronomijos paskaitos I d. ..... 10.—
14. B. Kodatis. Astronomijos paskaitos II d. ..... 10.—
15. Prov. K. Grybauskas. Ramunėliai, antroji laida 1928 m. 0,15
16. Prov. K. Grybauskas. Pipirmėtė, antroji laida 1928 m. 0,20
17. Asist. A. Žvironas. 18 Fizikos praktikos darbų 1928 m. ..... 2.—
18. Prov. K. Grybauskas. Ybiškė švelnioji 1928 m. 0,50
19. O. Volk'as. Aukštoji algebra ..... 10.—
20. Prof. O. Volk'as. Paprastųjų ir dalinių diferencialinių lygčių teorijos paskaitos 1929 m. ..... 20.—
21. Prof. F. Butkevičius. Elementarinis kokybinis analizis 1929 m. 20.—
22. Prof. V. Čepinskis. Cheminė pusiausvyra, II dal. 1930 m. ..... 15.—
23. Prof. V. Čepinskis. Cheminė kinetika ir fotochemija, III dal. 1930 15.—
24. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, V t. 1 sąsiuv. 1930 m. ..... 15.—
25. Prof. F. Butkevičius. Retųjų elementų kokybinis analizis 1931 m. 5.—
26. Prof. T. Ivanauskas. Vadovėlis Lietuvos paukščiams apibudinti 1931 m. ..... 10.—
27. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, V tomo 2 sąsiuvinys 1931 m. ..... 15.—

43688 20729

28. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo 1 sąsiuvinys 1931—1932 m. ..... 3.—
29. Inž. A. Zubrys. Organinės chemijos praktikos darbai 1931 m. .. 8.—
30. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo Geografijos sąsiuvinys 1931—1932 m. ..... 10.—
31. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo 2 sąsiuvinys, Geologijos skyrius 1931—1932 m. ..... 10.—
32. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 1 sąsiuvinys, Botanikos skyrius 1933 m. ..... 15.—
33. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 2 sąsiuvinys, Fizikos skyrius 1933 m. ..... 6.—
34. V. Čepinskis. Elektrochemija (Fizinės chemijos IV d.) ..... 10.—
35. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VI tomo 3 sąsiuvinys, Zoologijos skyrius 1931—1932 m. ..... 15.—
36. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 3 sąsiuvinys, Geologijos skyrius 1933 m. ..... 7.—
37. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VII tomo 4 sąsiuvinys 1933 m. ..... 7.—
38. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, VIII tomas 1934. 20.—
39. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IX tomo 1 sąs., Zoologijos skyrius 1935 m. ..... 5.—
40. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IX tomo 2 sąsiuvinys, Botanikos skyrius 1935 m. ..... 6.—
41. Prof. K. Regelis, Augalų sistematika, I dalis 1935 m. ..... 10.—
42. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, IX tomo 3 sąsiuvinys, Mineralogijos ir Geologijos skyrius 1935 m. ..... 8.—
43. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, X tomo 1 sąsiuvinys, Fizikos ir chemijos skyrius 1936 m. ..... —
44. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XI tomo 1 sąsiuvinys, Matematikos skyrius 1937 m. ..... 1.—
45. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XI tomo 2 sąsiuvinys, Geografijos skyrius, 1937 m. ..... —
46. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XI tomo 3 sąsiuvinys, Fizikos ir chemijos skyrius, 1937 m. ..... —
47. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XI tomo 4 sąsiuvinys, Biologijos skyrius, 1937 m. ..... —
48. V. D. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XII tomo 1 sąsiuvinys, Fizikos skyrius, 1938 m. ..... —
49. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai, XIII tomo 1 sąsiuvinys, Matematikos skyrius, 1939 m. ..... —
50. V.D.U. Matematikos -Gamtos Fakulteto Darbai, XIII tomo 2 sąsiuvinys, Biologijos skyrius, 1939 m. ..... —

V. D. U. MATEMATIKOS-GAMTOS FAKULTETO LEIDINIAI PARDUODAMI KOOPERACIJOS BENDROVĖJE

„SPAUDOS FONDE“
KAUNAS, LAISVĖS AL. NR. 62.

VDU Biblioteka
090001097642